ORSAY
Série
N° d ordre
2083

THÈSE

présentée à

l'UNIVERSITE DE PARIS-SUD
CENTRE D'ORSAY

pour obtenir le titre de

DOCTEUR TROISIEME CYCLE

par

Claude LARDEUX-DEDONDER

SUJET DE LA THESE :

ETUDE DU TRANSFERT D'ENERGIE ELECTRONIQUE
DANS LE MELANGE GAZEUX BENZENE - ANILINE

Soutenue le 11 mai 1976 devant la commission d'Examen

J. DURUP — Président

R. VOLTZ
R. BOTTER } Examinateurs

ORSAY
Série
N° d ordre

THÈSE

présentée a

l'UNIVERSITE DE PARIS-SUD
CENTRE D'ORSAY

pour obtenir le titre de

DOCTEUR TROISIEME CYCLE

par

Claude LARDEUX-DEDONDER

SUJET DE LA THESE :

ETUDE DU TRANSFERT D'ENERGIE ELECTRONIQUE
DANS LE MELANGE GAZEUX BENZENE - ANILINE

Soutenue le 11 mai 1976 devant la commission d'Examen

J. DURUP — Président

R. VOLTZ
R. BOTTER — Examinateurs

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

Je remercie les membres du Jury d'avoir accepté d'examiner ce travail.

Je remercie S. LEACH de m'avoir accueilli dans son laboratoire.

Je remercie Andrē TRAMER qui m'a dirigée et encouragée, Françoise LAHMANI qui a participē aux (laborieux) débuts de ce travail, Odile BENOIST D'AZY et Nicole LEGAY qui ont mis au point les programmes de calcul, ainsi que toute l'équipe.

Je remercie les techniciens, ingēnieurs et chercheurs de LURE, où une grande partie des mesures ont ētē effectuées, et plus particulièrement Michel LAVOLLEE et Ricardo LOPEZ-DELGADO.

Je remercie les techniciens et chercheurs du laboratoire de Photophysique Molēculaire qui m'ont tēmoignē beaucoup de gentillesse.

Annie POINT et Jacques LEFEVRE ont assurē la rēalisation matērielle de ce travail ; je leur adresse tous mes remerciements.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548118_0003

S O M M A I R E

CHAPITRE I :

INTRODUCTION

I - Transfert d'énergie électronique en phase condensée

II - Transfert d'énergie électronique en phase gazeuse

CHAPITRE II :

DONNEES SUR LE BENZENE ET L'ANILINE

I - Caractéristiques spectrales du benzène

a) Spectres d'absorption

b) Spectres de fluorescence 1) niveau 6_0^1

2) niveau $6_0^1 1_0^1$

3) niveau $6_0^1 1_0^2$

c) Durées de vie et rendements de fluorescence

II - Caractéristiques spectrales de l'aniline

a) Spectres d'absorption

b) Spectres de fluorescence

c) Durées de vie et rendements de fluorescence

III - Conditions d'excitation

a) Benzène

b) Aniline

IV - Conditions de pression

a) Collisions B_z^* - B_z

b) Collisions A_n^* - X

c) Collisions B_z^* - A_n

CHAPITRE III :

TECHNIQUES EXPERIMENTALES

I - Vide - Produits - Pressions

a) Vide

b) Produits

c) Pressions

II - Principe général des montages

a) Cuve

b) Excitation

c) Détection

d) Contrôle des pressions

III - Enregistrement des spectres de fluorescence

a) Montage optique

b) Comptage des photons

IV - Rendements relatifs du benzène en fonction de la pression d'aniline

a) Principe des mesures

b) Montage expérimental

c) Correction pour l'instabilité de la fluorescence du benzène

d) Correction pour la réabsorption de la fluorescence du benzène

V - Estimation des rendements de fluorescence de l'aniline

VI - Estimation des intégrales de recouvrement

VII - Courbes de décroissance de fluorescence - Spectres résolus dans le temps

a) Source excitatrice

b) Montage optique

c) Système de détection pour les mesures de décroissance de fluorescence

d) Spectres résolus dans le temps

CHAPITRE IV :

RESULTATS

I - Mise en évidence du transfert

a) Spectres de fluorescence du mélange

b) Spectres d'excitation 1) Spectre intégral

2) Spectre résolu dans le temps

II - Quenching de la fluorescence du benzène

a) Variation des rendements relatifs de fluorescence du benzène avec la pression d'aniline

b) Variation de la durée de vie du benzène avec la pression d'aniline

III - Fluorescence de l'aniline

a) Spectre de fluorescence de l'aniline excitée par transfert

b) Durée de vie de fluorescence des niveaux excités par transfert

c) Estimation des rendements de fluorescence de l'aniline

CHAPITRE V :

DISCUSSION

I - Constantes de vitesse

II - Distribution de l'énergie

III - Conclusion

BIBLIOGRAPHIE

RESUME

Nous avons étudié le transfert d'énergie électronique entre le benzène et l'aniline : nous avons excité chacun des trois niveaux 6_0^1, $6_0^1 1_0^1$ et $6_0^1 1_0^2$ du benzène, en utilisant des pressions de benzène de 150 à 550 mTorr et des pressions d'aniline de 50 à 400 mTorr.

D'une part, nous nous sommes intéressés à la fluorescence du benzène. Nous avons ainsi déterminé la constante de quenching de la fluorescence du benzène par deux méthodes : mesure des rendements relatifs de fluorescence et mesures des durées de vie de fluorescence en fonction de la pression d'aniline ; nous trouvons $k_q \sim 3\ 10^7$ torr^{-1}sec^{-1}. Nous avons aussi pû montrer que la constante de transfert k_t est du même ordre de grandeur que k_q.

D'autre part, nous avons étudié la fluorescence de l'aniline induite par transfert. Nous avons pû déduire que seulement une partie de l'énergie libérée dans le transfert : $\Delta E = h(\nu_{exc} - \nu_{oo}^a)$(où ν_{oo} est la fréquence de la transition 00 de l'aniline) est transférée à l'aniline : E_A^* ; l'autre partie se retrouve probablement comme énergie vibrationnelle du benzène à l'état fondamental ($E_B \simeq \Delta E - E_A^*$).

CHAPITRE I

I N T R O D U C T I O N

Le transfert d'énergie électronique entre deux atomes ou deux molécules D et A, conduisant à l'émission sensibilisée de l'accepteur, est un processus connu depuis longtemps, aussi bien en phase gazeuse |1|, qu'en phase condensée |2,3|.

I - TRANSFERT D'ENERGIE ELECTRONIQUE EN PHASE CONDENSEE

On dispose de nombreux résultats, tant en phase solide qu'en phase liquide |3|, qu'on peut généralement bien expliquer dans le cadre de la théorie de Förster |4| et de Dexter |5|.

On peut exprimer la probabilité de transfert d'énergie entre D et A en utilisant la théorie des perturbations dépendant du temps :

$$P = \frac{2\pi}{h} \rho_E |\langle H_1 \rangle|^2 \qquad (1)$$

où ρ_E est la densité d'états et $\langle H_1 \rangle$ l'élément de matrice de la perturbation entre l'état initial i et l'état final f.

La fonction d'onde de l'état initial est :

$$\psi_i = \frac{1}{\sqrt{2}} |\psi_D'(\vec{r}_1, E_D')\psi_A(\vec{r}_2, E_A) - \psi_D'(\vec{r}_2, E_D')\psi_A(\vec{r}_1, E_A)| \qquad (2)$$

et celle de l'état final

$$\psi_f = \frac{1}{\sqrt{2}} |\psi_D(\vec{r}_1, E_D)\psi_A'(\vec{r}_2, E_A') - \psi_D(\vec{r}_2, E_D)\psi_A'(\vec{r}_1, E_A')| \qquad (3)$$

où $\psi_D(E_D)$ et $\psi_A(E_A)$ sont les fonctions d'onde de D et A à l'état

fondamental, $\psi'_D(E'_D)$ et $\psi'_A(E'_A)$ les fonctions d'onde de D et A à l'état excité, $\vec{r}_1$ et $\vec{r}_2$ les coordonnées électroniques.

La perturbation est donc de la forme :

$$\langle H_1 \rangle = \langle \psi_i(E'_D, E_A) | H_1 | \psi_f(E_D, E'_A) \rangle \qquad (4)$$

Si on fait intervenir la fonction de spin $\chi(\sigma)$ sur laquelle l'hamiltonien de la perturbation n'agit pas, on a

$$\psi(\vec{r}) = \phi(\vec{r}) \quad \chi(\phi) \qquad (5)$$

$$\langle H_1 \rangle = \langle \phi'_D(\vec{r}_1)\phi_A(\vec{r}_2) | H_1 | \phi_D(\vec{r}_1)\phi'_A(\vec{r}_2) \rangle \langle \chi'_D(\sigma_1)\chi_A(\sigma_2) | \chi_D(\sigma_1)\chi'_A(\sigma_2) \rangle$$

$$- \langle \phi'_D(\vec{r}_1)\phi_A(\vec{r}_2) | H_1 | \phi_D(\vec{r}_2)\psi'_A(\vec{r}_1) \rangle \langle \chi'_D(\sigma_1)\chi_A(\sigma_2) | \chi_D(\sigma_2)\chi'_A(\sigma_1) \rangle \qquad (6)$$

Le premier terme de cette équation correspond à l'interaction coulombienne, et sera non nul seulement si $\chi'_D = \chi_D$ et $\chi'_A = \chi_A$. Le second terme représente l'interaction d'échange qui sera non nul si $\chi'_D = \chi'_A$ et $\chi_D = \chi_A$.

Dans le cadre de l'approximation de Born, on peut séparer la fonction d'onde électronique ϕ^e et la fonction d'onde vibrationnelle ϕ^v $\phi(\vec{r}) = \phi^e \phi^v$. H_1 n'agit que sur la fonction d'onde électronique

$$\langle H_1 \rangle_{coul} = \langle \chi'_D(\sigma_1)\chi_A(\sigma_2) | \chi_D(\sigma_1)\chi_A(\sigma_2) \rangle \langle \phi'^v_D \phi^v_A | \phi^v_D \phi'^v_A \rangle$$
$$\langle \phi'^e_D(\vec{r}_1)\phi^e_A(\vec{r}_2) | H_{1c} | \phi^e_D(\vec{r}_1)\phi'^e_A(\vec{r}_2) \rangle \qquad (7)$$

$$\langle H_1 \rangle_{ech} = \langle \chi'_D(\sigma_1)\chi_A(\sigma_2)|\chi_D(\sigma_2)\chi'_A(\sigma_1)\rangle\langle\phi'^{v}_D\phi^{v}_A|\phi^{v}_D\phi'^{v}_A\rangle$$

$$\langle\phi'^{e}_D(r_1)\phi^{e}_A(r_2)|H_{1e}|\phi^{e}_D(r_2)\phi'^{e}_A(r_1)\rangle$$

c'est-à-dire que la probabilité de transfert va être proportionnelle aux facteurs de Franck-Condon pour les transitions $D^* \leftarrow D$: $|\langle\phi'^{v}_D|\phi^{v}_D\rangle|^2$ et $A^* \leftarrow A$: $|\langle\phi^{v}_A|\phi'^{v}_A\rangle|^2$.

1) Mécanisme de Förster : interaction coulombienne

L'interaction coulombienne s'exprime sous la forme d'un développement en série :

$$H_{1c}(\vec{R}) = \frac{e^2}{KR^3}\{\vec{r}_D\vec{r}_A - \frac{3(\vec{r}_D\vec{R})(\vec{r}_A\vec{R})}{R^2}\}$$

$$+ \frac{3e^2}{2KR^4}\{\sum_{i=1}^{3}\frac{R_i}{R}r_{ai}r_{si}(-3+5\frac{R_i^2}{R^2}) + \ldots \qquad (9)$$

K est la constante diélectrique du milieu,
R la distance internucléaire,
r_D et r_A les coordonnées électroniques.

Le premier terme de l'équation (9) représente l'interaction dipole-dipole, le second l'interaction dipole-quadrupole, les termes suivants (quadrupole-quadrupole, etc...) ont été omis.

Förster a montré que, dans le cas où les deux transitions optiques $D^* \leftarrow D$ et $A^* \leftarrow A$ sont permises par dipole électrique, on peut négliger les termes d'ordre supérieur au terme d'interaction dipole-dipole |4|. La probabilité de transfert devient :

$$P_{dd} = \frac{3h^4c^4Q_A}{4\pi R^6 n^4 \tau_D} \left(\frac{\varepsilon}{\varepsilon_c k^{1/2}}\right)^4 \int F_D(E) A_A(E) \frac{dE}{E^4} \qquad (10)$$

où c est la vitesse de la lumière,

Q_A l'aire sous le spectre d'adsorption de l'accepteur,

R la distance intermoléculaire,

n l'indice de réfraction du milieu,

τ_D la durée de vie radiative du donneur,

k la constante diélectrique du milieu,

$\varepsilon/\varepsilon_c$ le rapport de l'intensité du champ électrique dans le milieu diélectrique à celle du champ électrique dans le vide,

$F_D(E)$ est la fonction normalisée donnant la distribution d'intensité dans le spectre de fluorescence du donneur; $\int F_D(E)dE = 1$

et $A_A(E)$ est la fonction normalisée donnant la forme du spectre d'absorption de l'accepteur $\int A_A(E)dE = 1$.

On peut écrire cette équation en fonction d'une distance critique R_o pour laquelle la probabilité de transfert d'énergie électronique est égale à la probabilité de désexcitation du donneur par les autres mécanismes :

$$P(dd) = \frac{1}{\tau_D}\left(\frac{R_o}{R}\right)^6 \qquad (11)$$

$$R_0^6 = \frac{3h^4c^4Q_A}{4\pi n^4}\left(\frac{\varepsilon}{\varepsilon_c k^{1/2}}\right)^4 \int F_D(E) A_A(E) \frac{dE}{E^4}$$

Förster a calculé qu'on pouvait prévoir des distances critiques R_o de l'ordre de 50 à 100 Å |4| ; effectivement, on observe en phase solide et liquide des transferts d'énergie à des distances de 50 Å ou plus |3-4-5|.

Même dans le cas où la transition optique est interdite dans le donneur (en fait, une transition n'est jamais strictement interdite ; elle devient partiellement permise, soit par couplage électron-vibration, si c'est une transition interdite pour raison de symétrie, soit par couplage des états de différentes multiplicités de spin), et permise dans l'accepteur, Förster indique qu'on peut prévoir un transfert à grande distance si le rendement de fluorescence du donneur est assez grand, à cause de la durée de vie plus longue de l'état excité du donneur |4|.

Dexter a considéré le cas supplémentaire où la transition $D^* \leftarrow D$ est permise, tandis que le moment dipolaire de la transition $A^* \leftarrow A$ est nul, mais le moment quadrupolaire différent de zéro. Dans ce cas, la probabilité de transfert est proportionnelle à $\frac{1}{R^8}$ et on prévoit des distances d'interaction plus courtes que pour l'interaction dipole-dipole, mais quand même supérieures aux dimensions moléculaires : Dexter a calculé que dans ce cas le transfert peut s'étendre sur 10^2 sites cristallins (et sur 10^3 à 10^4 sites pour l'interaction dipole-dipole) |5|.

2) Mécanisme de Dexter : interaction d'échange

L'interaction d'échange est donnée par l'équation (8)

$$\langle H_1 \rangle_{ech} = \langle \chi'_D(\sigma_1)\chi_A(\sigma_2)\chi_A(\sigma_2)\chi_D(\sigma_2)\chi'_A(\sigma_1)\rangle\langle \phi'^{v}_D \phi^{v}_A | \phi^{v}_D \phi'^{v}_A\rangle$$

$$\langle \phi'^{e}_D(\vec{r}_1)\phi^{e}_A(\vec{r}_2)|H_{1e}|\phi^{e}_D(\vec{r}_2)\phi'^{e}_A(\vec{r}_1)\rangle$$

où $H_{1e} = \frac{e^2}{kr_{12}}$ représente l'interaction électrostatique entre les deux électrons 1 et 2. Elle n'est importante que si les fonctions d'onde électroniques se recouvrent. Puisque à partir d'une certaine distance la fonction d'onde radiale décroît exponentiellement avec R : $\phi_e = A_e^{-R/a}$ (a rayon de Bohr). La probabilité de transfert varie comme $e^{-2R/a}$.

L'expression obtenue par Dexter pour la probabilité de transfert par interaction d'échange est :

$$P_{ech} = \frac{2\pi}{h} Z^2 \int F_D(E) A_A(E) dE \qquad (12)$$

$Z^2 = Y \exp(-\frac{2R}{L})$ L est un rayon de Bohr moyen pour les états fondamentaux et excités de D et A.

Cette interaction donne lieu à un transfert à des distances de l'ordre des dimensions moléculaires (30 sites cristallins) |5|.

II - TRANSFERT D'ENERGIE EN PHASE GAZEUSE

Les différences fondamentales entre le processus de transfert en phase gazeuse et en phases condensées peuvent être résumées de la manière suivante :

1) En phase condensée, le transfert d'énergie électronique est en général (à l'exception des cristaux purs où les mécanismes d'excitation et de transfert sont très différents) un processus lent par rapport à la relaxation vibrationnelle. Le transfert a donc lieu à partir des niveaux thermiquement équilibrés du donneur et la fluorescence de l'accepteur est également totalement relaxée.

En phase gazeuse (à des pressions correspondant à quelques collisions par durée de vie), le transfert est aussi/ou plus rapide que la relaxation vibrationnelle : on peut donc étudier le transfert à partir des différents niveaux vibroniques du donneur excités initialement par une source monochromatique. L'émission de l'accepteur aura également lieu à partir des niveaux peuplés directement par le transfert.

2) En phase rigide, on peut considérer les molécules comme fixes pendant le temps d'expérience déterminé par la durée de vie de l'état excité du donneur ; le problème se réduit donc à la probabilité de trouver une molécule de l'accepteur à la distance R de la molécule du donneur.

Par contre, en phase gazeuse, il faut tenir compte des mouvements moléculaires (le libre parcours moyen dépasse de plusieurs ordres de grandeur la distance moyenne entre deux molécules) et des collisions plus ou moins proches. Il est donc raisonnable de penser que la probabilité de transfert, exprimée par la constante de vitesse k_t, s'obtient en moyennant le taux et l'efficacité des "collisions" correspondant aux différentes valeurs de la distance d'approche R. Le fait qu'on trouve souvent $k_t \sim k_{gaz}$ (k_{gaz} correspond au taux de collisions dans l'approximation des sphères rigides) suggère qu'on ne peut pas négliger a priori ni les interactions à courtes distances, ni les interactions à plus grandes distances.

De ce point de vue, les solutions liquides sont intermédiaires entre les gaz et la phase rigide : les résultats expérimentaux [3] ont montré que, quand le donneur et l'accepteur ont une grande force d'oscillateur et une courte durée de vie (essentiellement les colorants), le transfert à distance est prédominant ; par contre, pour des transitions optiques plus faibles, ce qui est le cas quand on utilise le biacétyle comme accepteur, le transfert se fait à des distances de l'ordre des dimensions moléculaires ($R_o \sim 3\text{-}6$ Å) et il est contrôlé par la diffusion.

Les travaux théoriques sur le transfert en phase gazeuse [6-7] correspondent essentiellement à une reformulation de la théorie de Förster et Dexter, en prenant pour bases l'interaction dipole-dipole et l'approximation de Born.

Cette démarche est certainement bien applicable pour les collisions éloignées ; par contre, elle devient assez aléatoire dans le cas des collisions proches, pour lesquelles les approximations utilisées ne sont pas toujours valables.

Le nombre d'études expérimentales en phase gazeuse est assez limité et ces travaux peuvent être classés en deux groupes :

1- Dans le cas des petites molécules |8-9-10|, on a mis en évidence le transfert d'énergie entre molécules identiques ou espèces isotopiques (^{14}NO - ^{15}NO, HD-H_2 et HD-D_2, $C_2H_2O_2$ - $C_2D_2O_2$) en étudiant les spectres d'émission quand on excite de façon monochromatique un niveau vibronique.

a) le transfert est important dans le cas des transitions quasi-résonnantes : une petite partie de l'énergie peut être transférée à la translation et à la rotation ($D^*(v=d) + A(v=a) \rightarrow D(v=d-n) + A^*(v=a+n) + \Delta E_t + \Delta E_r$) ; dans le cas du transfert HD - H_2, D_2, Fink et al. ont calculé la fraction d'énergie qui doit se retrouver sous forme translationnelle : $E_T \lesssim 70\ cm^{-1}$ |9|.

b) L'énergie transférée peut être soit l'énergie totale (électronique et vibrationnelle) :

1) $D^*(v=1) + A(v=0) \rightarrow D(v=0) + A^*(v=1)\ (\pm\Delta E)$

soit l'énergie électronique uniquement :

2) $D^*(v=1) + A(v=0) \rightarrow D(v=1) + A^*(v=0)\ (\pm\Delta E)$

Dans ce deuxième cas, si D et A sont identiques, le résultat du transfert est la relaxation vibrationnelle ; ce processus peut être beaucoup plus efficace que la relaxation par transfert d'énergie vibrationnelle.

La probabilité relative des processus (1) et (2) semble varier d'une molécule à l'autre : dans le cas de NO, $k_t \simeq \frac{1}{2} k_{gaz}$ pour le processus (1) et $k_t \sim \frac{1}{20} k_{gaz}$ pour le processus (2) tandis que pour le glyoxal, le transfert d'énergie électronique uniquement (processus 2) paraît être prédominant |10|.

2- D'autres travaux portent sur l'efficacité du transfert en fonction des divers paramètres qui entrent en jeu dans la probabilité de transfert par interaction dipole-dipole ou par interaction d'échange (force d'oscillateur, intégrales de recouvrement, distance minimum d'approche). Ces études sont faites sur de plus grosses molécules sans chercher à exciter des niveaux bien définis ni à déterminer précisément les états finaux. Ce sont essentiellement les travaux de Lee et al. ; ils ont étudié :

a) l'influence de la constante radiative du donneur sur la probabilité de transfert en utilisant comme donneurs le benzène et ses dérivés fluorés et méthylés |11| ; ils observent une variation de k_t avec la constante radiative du donneur k_r, ce qui leur permet de conclure que le mécanisme de Förster (interaction dipole-dipole) est important dans le cas des fluoro- ou méthylbenzènes, et que, pour le benzène comme donneur, c'est le mécanisme d'échange qui est important.

b) L'effet d'empêchement stérique en utilisant le benzène et le p-difluorobenzène (pDFB) comme donneur et diverses cétones aliphatiques comme accepteur |12|. Ils observent une diminution des sections efficaces dans le cas d'encombrement stérique (diminution de la distance d'approche). Cet effet est plus fort dans le cas du benzène que dans celui du pDFB. Les auteurs en tirent la conclusion que le rôle du mécanisme de Förster (transfert à grande distance) est plus grand pour le pDFB que pour le benzène et ce qui serait dû à la différence de leurs forces d'oscillateur.

Dans ce travail, nous avons essayé d'appliquer au cas de molécules assez grandes les méthodes utilisées pour l'étude du mécanisme de transfert dans les petites molécules. Nous avons donc choisi des molécules dont les spectres sont composés de bandes vibrationnelles bien résolues, et des conditions de pression qui réduisent autant que possible la relaxation vibrationnelle.

Nous nous sommes intéressés plus particulièrement à deux questions :

a) variation de la probabilité de transfert en fonction de l'énergie du niveau vibronique du donneur ;
b) distribution d'énergie après le transfert ; puisqu'on peut observer l'émission de l'accepteur avant qu'il ne soit relaxé, on peut essayer de déterminer quels niveaux sont peuplés par transfert.

Ces mesures ne peuvent évidemment être effectuées qu'en phase gazeuse.

CHAPITRE II

DONNEES SUR LE BENZENE ET L'ANILINE

Nous avons choisi d'étudier le transfert d'énergie électronique du benzène à l'aniline, parce que ces composés présentent des caractéristiques intéressantes :

- les spectres de fluorescence du benzène et d'absorption de l'aniline se recouvrent ;
- les durées de vie de fluorescence du benzène et de l'aniline sont telles qu'on peut trouver des conditions de pressions permettant d'observer l'effet des collisions $B_z^* - A_n$, sans que les collisions $B_z^* - B_z$, $A_n^* - A_n$ et $A_n^* - B_z$ interviennent trop ;
- le spectre d'absorption du benzène est composé de bandes fines et bien séparées, ce qui permet l'excitation sélective des niveaux vibroniques ;
- enfin, les propriétés de ces deux composés en phase gazeuse (spectres,rendements et durées de vie de fluorescence)ont été bien étudiées |13|.

I - CARACTERISTIQUES SPECTRALES DU BENZENE

a) Absorption

La transition électronique $^1B_{2u} \leftarrow {}^1A_{1g}$ du benzène est interdite pour raisons de symétrie |14-18|. Cependant, on observe des bandes d'absorption dues à un couplage électron-vibration (couplage Herzberg-Teller) entre les états $^1B_{2u}$ et $^1E_{1u}$ (la transition $^1E_{1u} \leftarrow {}^1A_{1g}$ est permise et forte), induit par les modes de vibration de symétrie e_{2g} |14-18|. Les principales progressions observées dans le spectre d'absorption du benzène sont dues à l'excitation de n quanta de la vibration ν_1 (a_{1g}, respiration du noyau benzénique) associée à l'excitation d'un quantum de la vibration ν_6 (e_{2g}, distorsion du cycle dans son plan) |19|.

La progression la plus intense comprend 6_0^1 (38611, 3 cm^{-1}) $6_0^1 1_0^1$ (39560,6 cm^{-1}), $6_0^1 1_0^2$ (40456,7 cm^{-1}) ; les termes suivants de cette progression se situent au-dessus du seuil de Parmenter |20| : les rendements de fluorescence deviennent très petits et les durées de vie de fluorescence se raccourcissent très rapidement.

Des progressions plus faibles, construites à partir des niveaux chauds 6_1 et 16_1 apparaissent également dans le spectre d'absorption ; 6_1^0, 6_1^2 et $6_0^1 16_1^1$ qui se trouvent respectivement à 89 cm^{-1} et 158 cm^{-1} de 6_0^1, $6_1^2 1_0^1$ (à 90 cm^{-1} de $6_0^1 1_0^1$) et $6_0^1 1_0^1 16_1^1$, $6_1^2 1_0^2$ (à 91 cm^{-1} de $6_0^1 1_0^2$) et $6_0^1 1_0^2 16_1^1$ |19-20|.

b) Spectres de fluorescence

Les spectres de fluorescence de différents niveaux vibroniques du benzène ont été analysés par Parmenter et Schuyler |20-23| En particulier, ils ont analysé les spectres de fluorescence des niveaux 6^1, $6^1 1^1$ et $6^1 1^2$ |23|. Ces spectres s'étendent vers le rouge à partir de la longueur d'onde d'excitation ; les progressions principales sont dues à la vibration ν_1

1 - Spectre de fluorescence du niveau 6^1

Les deux progressions principales sont $6_0^1 1_n^0$ et $6_2^1 1_n^0$, séparées de $2\nu_6'' = 1219\ cm^{-1}$, $6_2^1 1_n^0$ étant la plus intense.

Les progressions 1_n^0 ont leur maximum d'intensité pour 1_1^0, l'intensité diminue ensuite quand n croît ; la fluorescence se distribue essentiellement sur les cinq premiers membres de la progression, c'est-à-dire que le spectre s'étend sur à peu près 5500 cm^{-1} |23| (figure 1a).

2 - Spectre de fluorescence du niveau $6^1 1^1$

La plus grande partie de la fluorescence provient de la progression $6_2^1 1_n^1$. L'intensité du premier membre 1_0^1 de la progression 1_n^1 est plus de deux fois celle des autres membres ; l'intensité du deuxième terme 1_1^1 est presque nulle. La fluorescence se distribue sur 6 membres de la progression 1_n^1 ; le spectre s'étend sur environ 6500 cm^{-1} (figure 1b). |23|

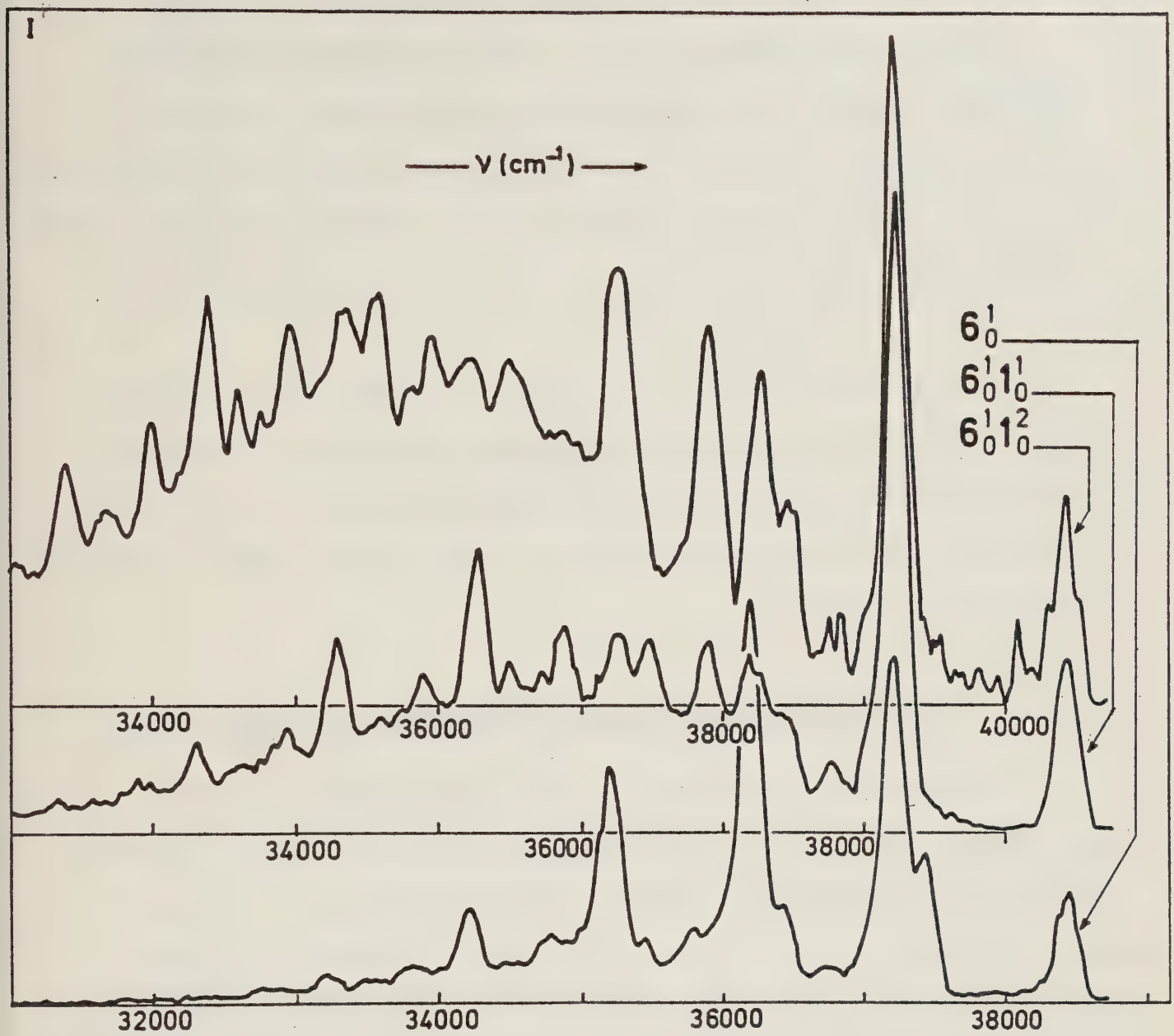


Figure 1

Spectre de fluorescence du benzène excité aux longueurs d'onde λ = 2590 Å (6^1_0), λ = 2530 Å ($6^1_0 1^1_0$) et λ = 2470 Å ($6^1_0 1^2_0$)

3 - Spectre de fluorescence du niveau $6_0^1 1_0^2$

Les progressions principales de ce spectre sont $6_0^1 1_n^2$ et $6_2^1 1_n^2$. Les progressions 1_n^2 présentent deux minima à n=2 et n=4. La fluorescence se distribue sur huit membres de la progression ; le spectre est donc assez étendu : environ 9000 cm^{-1} |23| (figure 1c).

Les spectres de ces trois niveaux présentent un aspect très différent qui est dû au changement des facteurs Franck-Condon suivant que l'origine des bandes est $\nu_1'=0,1$ ou 2. Les spectres sont, pour la même raison, plus étendus quand l'énergie d'excitation augmente.

c) Durée de vie et rendements de fluorescence

Parmenter et Schuyler |24| ont mesurés les rendements de fluorescence des différents niveaux du benzène. Ils trouvent $Q(6_0^1) = 0,27$; $Q(6_0^1 1^1) = 0,25$; $Q(00) = 0,22$.

Spears et Rice |28| ont mesurés les rendements de fluorescence de vingt deux niveaux du benzène, relativement au rendement de fluorescence du niveau 6_0^1 mesuré par Parmenter et Schuyler (certaines valeurs sont indiquées dans le tableau I).

Les durées de vie de fluorescence ont été mesurées par Selinger et Ware|25-26|ainsi que Spears & Rice |27-28|qui ont déduit de leurs mesures les constantes radiatives et non radiatives de différents niveaux du benzène ; quelques uns de leurs résultats sont résumés dans le tableau I.

Niveau excité	Q^a	Q^b	τ^b	$k_s = 1/\tau^b$	$k_r{}^b$	$k_{nr}{}^b$
6_0^1	0,27	0,27	79 ns	$1,27\ 10^7 sec^{-1}$	$3,4\ 10^6 sec^{-1}$	$0,93\ 10^7 sec^{-1}$
$6_0^1 1_0^1$	0,25	0,21	71 ns	$1,41\ 10^7 sec^{-1}$	$2,95\ 10^6 sec^{-1}$	$1,41\ 10^7 sec^{-1}$
$6_0^1 1_0^2$		0,17	55 ns	$1,82\ 10^7 sec^{-1}$	$3,1\ 10^6 sec^{-1}$	$1,51\ 10^7 sec^{-1}$

TABLEAU 1

a valeurs de Parmenter et Schuyler |24|

b valeurs données par Spears et Rice |28|

II - CARACTERISTIQUES SPECTRALES DE L'ANILINE

a) Absorption de l'aniline

Le spectre d'absorption de l'aniline a été analysé par Brand William et Cook |29|. C'est un spectre bien structuré près de l'origine (bande OO à 34032 cm^{-1}). Le spectre de bandes se superpose à un quasi-continuum, dû probablement à l'excitation non sélective de modes de vibration faiblement couplés à la transition électronique et à la superposition de bandes chaudes : au-dessus de 35100 cm^{-1} (2850 Å), l'intensité du quasi-continuum est plus grande que celle des bandes d'absorption et, au-dessus de 37000 cm^{-1} (2700 Å), l'intensité des bandes d'absorption représente moins de 10 % de l'intensité totale |32|.

Le quasi-continuum d'absorption s'étend jusqu'à 6650 cm^{-1} (2460 Å) au-dessus du niveau 0-0, où apparaît la deuxième transition singulet-singulet. Dans la région d'absorption du benzène : 4500-6500 cm^{-1} au-dessus du niveau 0-0, la densité optique de l'aniline est presque constante, de l'ordre de $\log I_o/I = 0{,}05\ cm^{-1} torr^{-1}$.

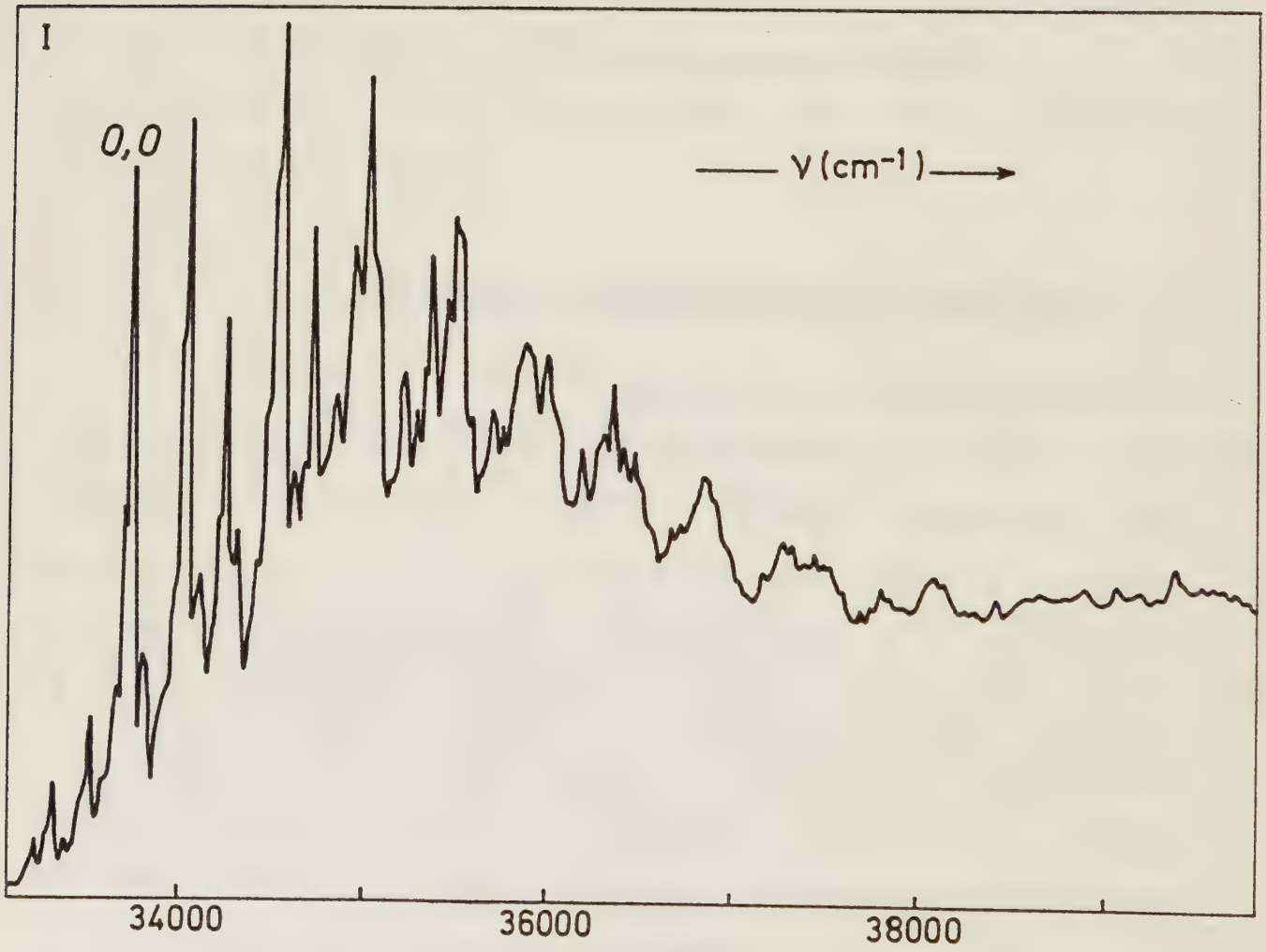


Figure 2

Spectre d'absorption de l'aniline

b) Spectres de fluorescence

Quack et Stockburger |30| ont étudié la fluorescence d'un certain nombre de niveaux vibroniques de l'aniline. Ils notent que, dès que l'énergie d'excitation augmente, il devient impossible d'atteindre un seul niveau vibronique, à cause du quasi-continuum d'absorption, et les spectres de fluorescence présentent un quasi-continuum (probablement dû aux bandes chaudes) sur lequel se superpose une structure.

Nous avons enregistré les spectres de fluorescence de l'aniline à différentes énergies d'excitation et à des pressions telles que la relaxation vibrationnelle est absente. Jusqu'à 35700 cm^{-1} (2800 Å), on observe encore un spectre structuré se superposant à un important continuum ; au-dessus de 35700 cm^{-1}, on n'observe plus qu'un spectre diffus dont le maximum se déplace vers le rouge quand l'énergie d'excitation croît : ce déplacement vers le rouge de la fluorescence "chaude" est un phénomène bien connu : il est dû au fait que les surfaces de potentiel de l'état excité sont en général plus plates qu'à l'état fondamental ; la différence d'énergie électronique E_1-E_0 diminue donc quand on s'éloigne de la configuration d'équilibre.

c) Durées de vie et rendements de fluorescence

Les durées de vie et les rendements de fluorescence de l'aniline ont été mesurés par Kraus et Weyssenhoff |31|. Plus récemment Ware et Garcia |32| ont mesuré les durées de vie d'un certain nombre de niveaux vibroniques de l'aniline, le plus haut en énergie étant le niveau $1_0^1 6a_0^1 I_1^1$ à 1771 cm^{-1}.

Ils mesurent des durées de vie entre 7,32 ns (00) et 5,08 ns ($1_0^1 6a_0^1 I_1^1$) - et 7,56 ns pour I_1^1 - Leurs mesures sont en bon accord avec celles de Krauss et Weyssenhoff dont ils ont utilisés les rendements de fluorescence pour calculer les constantes de désexcitation radiatives et non radiatives : la constante radiative pour les différents niveaux reste quasi-constante : $k_r \simeq 7{,}8\ 10^7 s^{-1}$, tandis que la constante non-radiative augmente avec l'énergie d'excitation : $k_{nr} = 5{,}4\ 10^7 s^{-1}$ pour 00, $k_{nr} = 12\ 10^7 s^{-1}$ pour 12_0^2 (ΔE=1596 cm^{-1}).

Nous avons eu besoin de mesurer les durées de vie de fluorescence de l'aniline excitée à des énergies plus élevées (et en particulier aux énergies correspondant aux transitions 6_0^1, $6_0^1 1_0^1$ et $6_0^1 1_0^2$ du benzène). Ces mesures ont été faites par des techniques décrites plus loin, en variant la longueur d'onde d'excitation entre 2940 Å et 2400 Å.

Pour les bas niveaux de l'aniline, nous obtenons des valeurs en bon accord avec celles de Ware et Garcia, quoique un peu plus faibles, ce qui semble dû à l'utilisation de fentes spectrales plus larges que les leurs : à cause du quasi-continuum d'absorption, même si on excite avec une bande fine, une partie de la lumière est absorbée par les bandes chaudes, c'est-à-dire par des niveaux vibroniques plus élevés dont la durée de vie est plus courte ; Ware et Garcia [32] ont montré qu'on en excite de plus en plus quand on augmente la bande passante. Quand l'énergie d'excitation augmente, la durée de vie de fluorescence diminue d'abord lentement, puis très vite à partir de 4000 cm^{-1} au-dessus du niveau 00. (Figure 3)

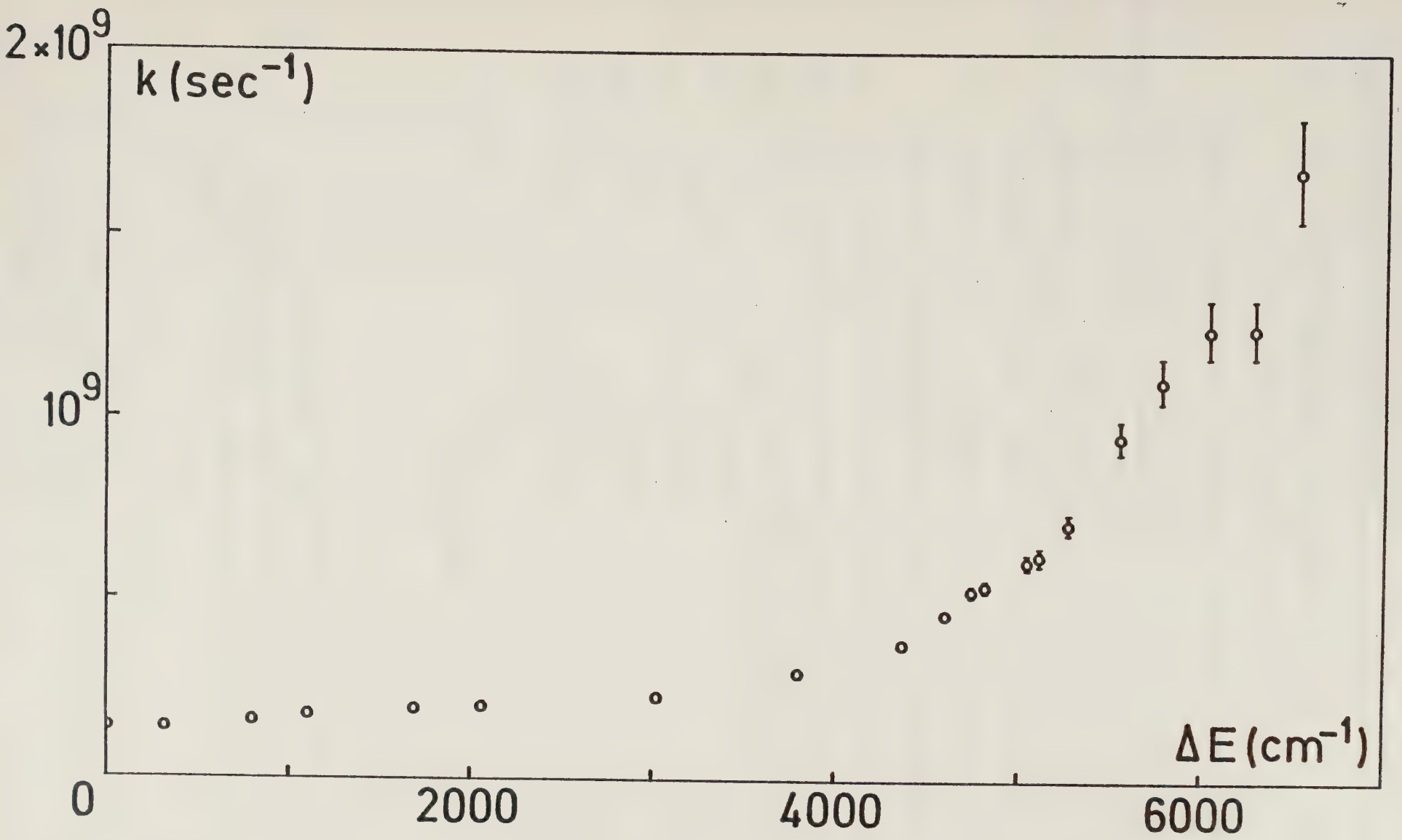


Figure 3

Variation de la constante de désexcitation de l'aniline $k = \frac{1}{\tau_a}$ en fonction de l'énergie d'excitation. P_A = 350 mTorr

La signification physique des valeurs obtenues (résumées dans le tableau II) sera discutée dans la suite.

$E_{excit}-E_{00}$ cm^{-1}	τ^{a} ns	τ^{b} ns	$E_{excit}-E_{00}$	τ^{a}	τ^{b}
0	7,32	7,1	1596 (120^2)	5,16	
326 (I_1^1)	7,56	7,2	1688		5,1
492 ($6a_0^1$)	7,65		1771 ($1_0^1 6a_0^1 I_1^1$)	5,08	
807 ($6a_0^1 I_1^1$)	6,64	6,25	2016		4,9
953 (1_0^1)	5,91		3021		4,3
1112		5,5	3793		3,3
1279 ($1_0^1 I_1^1$)	5,99		4596^{c1}		2,15
			5530^{c2}		1,05
1445 ($1_0^1 6a_0^1$)	5,30		6425^{c3}		0,6

TABLEAU II

a : mesures de Ware et Garcia |32|

b : mesures effectuées au cours du travail présent

c : on excite avec une énergie correspondant aux transitions $6_0^1(c_1)$, $6_0^1 1_0^1(c_2)$ et $6_0^1 1_0^2(c_3)$ du benzène

III - CONDITIONS D'EXCITATION

a) Benzène

Les trois niveaux vibroniques 6_0^1, $6_0^1 1_0^1$ et $6_0^1 1_0^2$ du benzène ont été excités avec des fentes spectrales variant de 75 à 150 cm^{-1}. Une fente de 75 cm^{-1} permet d'exciter pratiquement uniquement les niveaux de la progression principale ; avec une fente de 150 cm^{-1}, les niveaux 6_1^2, $6_1^2 1_0^2$ et $6_1^2 1_0^2$ - situés respectivement à 89 cm^{-1}, 90 cm^{-1} et 91 cm^{-1} de 6_0^1, $6_0^1 1_0^1$ et $6_0^1 1_0^1$ absorbent aussi un peu de lumière (fig. 4). Toutefois, même avec cette largeur spectrale les courbes de décroissance de fluorescence sont bien exponentielles.

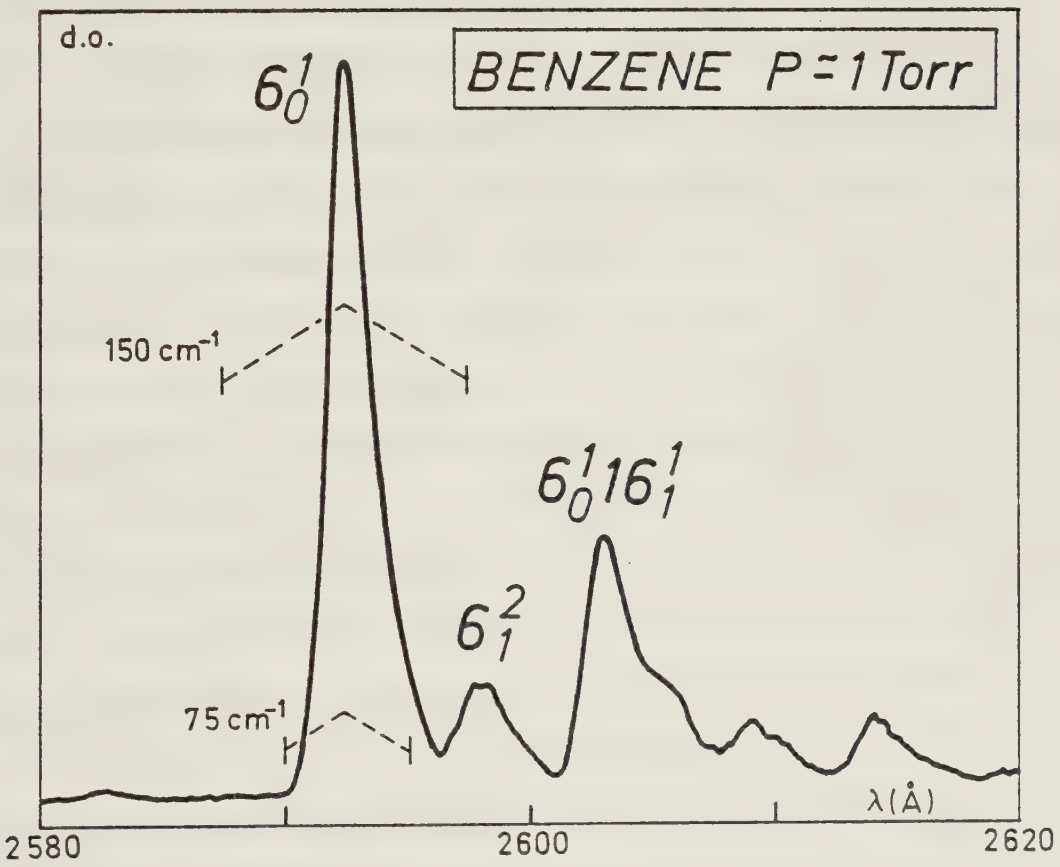


Figure 4

Spectre d'absorption du benzène autour de la transition 6_0^1 ; les bandes passantes utilisées sont indiquées sur la figure.

et les durées de vie mesurées sont en bon accord avec les résultats déjà publiés, comme le montre le tableau III.

Transitions	Mesures de Selinger et Ware [25]	Mesures de Spears et Rice [28]	Mesures présentes
6_0^1	80 ns	79 ns	81 ± 4 ns
$6_0^1 1_0^1$	68 ns	71 ns	72 ± 4 ns
$6_0^1 1_0^2$	50 ns	55 ns	52 ± 4 ns

TABLEAU III

b) Aniline

Il n'est pas possible, comme nous l'avons remarqué au paragraphe précédent, d'exciter sélectivement les niveaux vibroniques de l'aniline, même dans la région proche du niveau 00. Dans la région spectrale 2700-2400 Å (37000 cm^{-1} à 40700 cm^{-1}), où le spectre d'absorption de l'aniline est pratiquement continu, on peuple une bande de niveaux même dans le cas d'une excitation monochromatique ; la largeur de cette bande de niveaux dépend de la largeur de la bande de niveaux peuplés à l'état fondamental : on peut considérer que l'excitation transporte à l'état excité la distribution boltzmanienne de l'état fondamental : $N(E)dE = \rho(E)\exp(-\frac{E}{kT})dE$. Cette distribution a été estimée en calculant la densité des niveaux $\rho(E)$ soit par la formule approchée de Haarhoff [33], soit en comptant directement le nombre de niveaux dans l'approximation harmonique, contenus dans l'intervalle d'énergie $[E, E+\Delta E]$. Ces calculs ont permis de voir que la formule de Haarhoff donnant $\rho(E)$ ne peut pas être utilisée pour des énergies aussi petites (0 à 2000 cm^{-1}), et nous utilisons par la suite les résultats du calcul "exact".(Fig. 5)

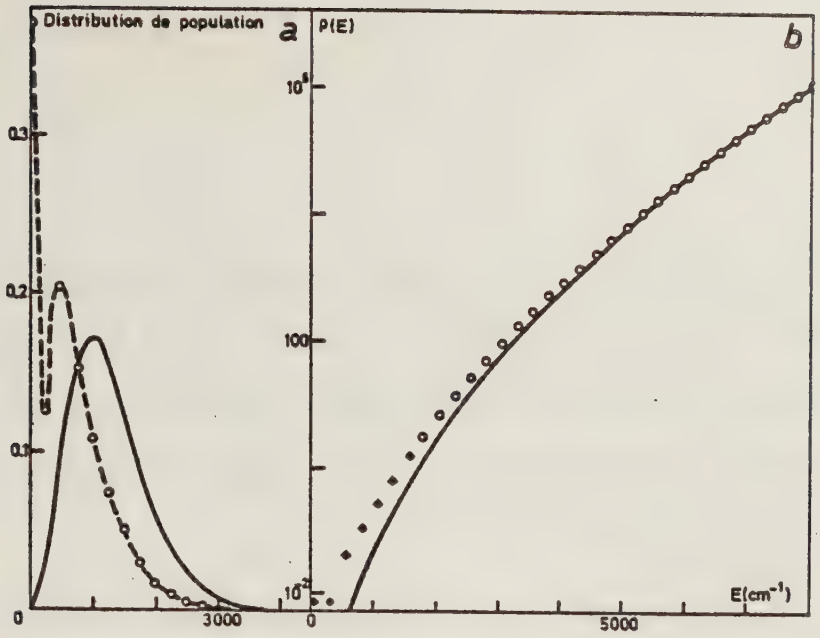


Figure 5

a : distribution de population à l'état fondamental de l'aniline
— d'après le calcul de Haarhoff, – o – d'après le calcul exact
b : densité d'états ρ_E —— calcul de Haarhoff, ** calcul exact
ooo raccordement à la courbe de Haarhoff

Puisque l'on peuple une bande de niveaux, les valeurs des durées de vie, ou des rendements que nous avons obtenues pour $E_{excit} > 36000\ cm^{-1}$ ne caractérisent pas un niveau dont l'énergie vibrationnelle serait $E_{excit} - E_{00}$, mais représentent les valeurs moyennes des durées de vie et rendements de fluorescence des niveaux situés dans la bande d'énergie $(E_{excit} - E_{00}, E_{excit} - E_{00} + \Delta E)$ où ΔE est la largeur de la distribution de Boltzman.

IV - CONDITIONS DE PRESSIONS

Les conditions idéales pour l'étude du transfert à partir de niveaux vibroniques isolés correspondraient au cas où les collisions $B_z^*-B_z$, $A_n^*-A_n$, $A_n^*-B_z$ - qui induisent la relaxation vibrationnelle des molécules excitées - sont totalement absentes, et les collisions $B_z^*-A_n$ - qui induisent le transfert

d'énergie électronique - sont aussi nombreuses que possible. On peut estimer le nombre de collisions par durée de vie de la molécule excitée : $N = k_{gaz}\tau$, k_{gaz} étant le taux de collisions dans l'approximation des sphères rigides

$$k_{gaz} = \pi\sigma^2 \sqrt{\frac{8kT}{\pi\mu}}.p$$

a) Collisions B_z^*-B_z

Pour des molécules comme le benzène et l'aniline, on peut estimer que $k_{gaz} \approx 10^7 s^{-1} Torr^{-1}$. La durée de vie du niveau 6_0^1 du benzène est 80ns, c'est à-dire qu'on aura N = 0,8 collisions B_z^*-B_z par durée de vie et par torr.

Pour une pression de 0,4 torr, on aura 0,3 collision B_z^*-B_z par durée de vie. On peut s'attendre à ce que la relaxation vibrationnelle soit peu importante à des pressions inférieures à 0,4 torr. Cette hypothèse est confirmée par les mesures des courbes de décroissance de la fluorescence du benzène en fonction de la pression : la relaxation vers les niveaux plus bas, dont la durée de vie est plus longue induit des courbes de décroissance non exponentielle. La déviation par rapport à une exponentielle est notable pour des pressions $p_B > 1$ torr. Par contre, pour des pressions $p_B < 0,4$ torr, les courbes sont strictement exponentielles. Nous avons utilisé comme critère l'accord entre la valeur τ_1 de la durée de vie de fluorescence déterminée par la pente, et la valeur τ_2 déterminée par la profondeur de modulation |37| . Les valeurs de τ_1 et τ_2 pour $p_B = 0,4$ torr sont indiquées dans le tableau IV.

Transition	τ_1	τ_2
6_0^1	81 ± 4 ns	83 ± 3 ns
$6_0^1 1_0^1$	72 ± 4 ns	72 ± 3 ns
$6_0^1 1_0^2$	52 ± 4 ns	54 ± 3 ns

TABLEAU IV

b) Collisions A_n^*-X

La durée de vie de l'aniline excitée au-dessus de 38.500 cm^{-1} est < à 2 ns ce qui donne N = 210^{-2} collisions par durée de vie et par torr, c'est-à-dire, qu'il n'y a pas de relaxation des molécules d'aniline.

c) Collisions B_z^*-A_n

La pression d'aniline à température ambiante est 0,35 torr ; la durée de vie de l'état 6_0^1 du benzène étant 80 ns, on aura N = 0,3 collisions B_z^*-A_n par durée de vie, c'est-à-dire qu'on aura un nombre non négligeable de collisions entre le benzène excité et l'aniline.

CHAPITRE III

T E C H N I Q U E S E X P E R I M E N T A L E S

I - SYSTEME DE VIDE - PRODUITS - PRESSIONS

a) Vide

Le groupe de pompage comprend une pompe primaire, une pompe à diffusion à huile et un piège à azote liquide ; ce système permet de maintenir dans le bâti et dans la cuve qui lui est directement reliée, un vide statistique de l'ordre de 10^{-4} torr.

b) Produits

Les produits utilisés sont l'aniline et le benzène Merck pour analyse (99,5 % de pureté). Ils ont été soigneusement dégazés et purifiés par double distillation sous vide, la première distillation étant faite en présence d'oxyde de baryum pour éliminer l'humidité. Les produits purifiés sont conservés dans des réserves reliées au bâti à vide. On peut ainsi obtenir les mélanges gazeux en introduisant successivement les produits dans la cuve par l'intermédiaire du bâti isolé du groupe de pompage.

c) Pressions

Les pressions de gaz introduites dans la cuve sont mesurées avec une jauge Pirani étalonnée avec un baratron MKS Instruments . Le baratron donne une mesure absolue de pression par méthode différentielle : la tête de mesure comporte deux sorties dont l'une est reliée au groupe de pompage et l'autre à un couloir où l'on introduit une pression de gaz G ;

La jauge Pirani donne une indication P_J^G tandis que le baratron indique la valeur réelle de la pression du gaz G introduite, ce qui permet de tracer la courbe d'étalonnage pour le gaz G : P réelle = $f(P_J^G)$.

Pour les mesures concernant le mélange benzène-aniline, où la pression du benzène est maintenue constante et la pression d'aniline varie, le remplissage de la cuve est effectué de la façon suivante : le récipient contenant le benzène étant maintenu à une température θ, on introduit dans la cuve une pression $P_S(\theta)$ de benzène ; le benzène est condensé dans le doigt de la cuve et on introduit une pression d'aniline correspondant à la pression de vapeur saturante à 0°C [70 m Torr]. On mélange les gaz et on procède aux mesures ; pour augmenter la pression d'aniline, on recondense le mélange et on ajoute la même quantité P(0°C) d'aniline. On a ainsi utilisé des pressions d'aniline variant entre 50 m Torr et 400 m Torr pour une pression donnée de benzène. Les pressions de benzène utilisées ont varié entre 150 m Torr et 550 m Torr sauf pour une série de mesures de durées de vie où l'on a introduit 5 Torr de benzène. Les pressions partielles dans les mélanges sont controlées par mesures des spectres d'absorption dans la région 2950-2900 Å pour l'aniline et 2600-2500 Å pour le benzène, avant et après les mesures de fluorescence.

Pour les mesures de durée de vie de fluorescence des produits purs, on a utilisé la pression saturante d'aniline à température ambiante : 350 m Torr, et des pressions de benzène variant entre 100 m Torr et 10 Torr.

La cuve a été chauffée à 40°C pour éviter l'absorption de l'aniline sur les parois et en particulier sur les fenêtres.

II - PRINCIPE GENERAL DES MONTAGES

a) Cuve

Les cuves utilisées sont des cuves en croix à trois fenêtres de quartz, terminées par une corne noircie afin de limiter les réflexions de lumière excitatrice.

b) Excitation

Dans toutes les mesures, on utilise pour l'excitation une lumière monochromatique obtenue par focalisation de la lumière de la source sur la fente d'entrée d'un monochromateur. La lumière qui sort de ce monochromateur est focalisée au milieu de la cuve, à l'intersection du chemin d'excitation et du chemin d'observation qui lui est perpendiculaire. (Fig. 6)

c) Détection : technique du comptage des photons

La lumière de fluorescence est focalisée sur la fente d'entrée d'un monochromateur d'analyse et refocalisée sur la photocathode d'un photomultiplicateur. Chaque photon frappant la photocathode produit une cascade d'électrons, recueillie à la sortie du photomultiplicateur sous forme d'impulsion électrique. Ces impulsions sont comptées pendant un temps prédéterminé pour les mesures d'intensité de fluorescence. (Fig.7)

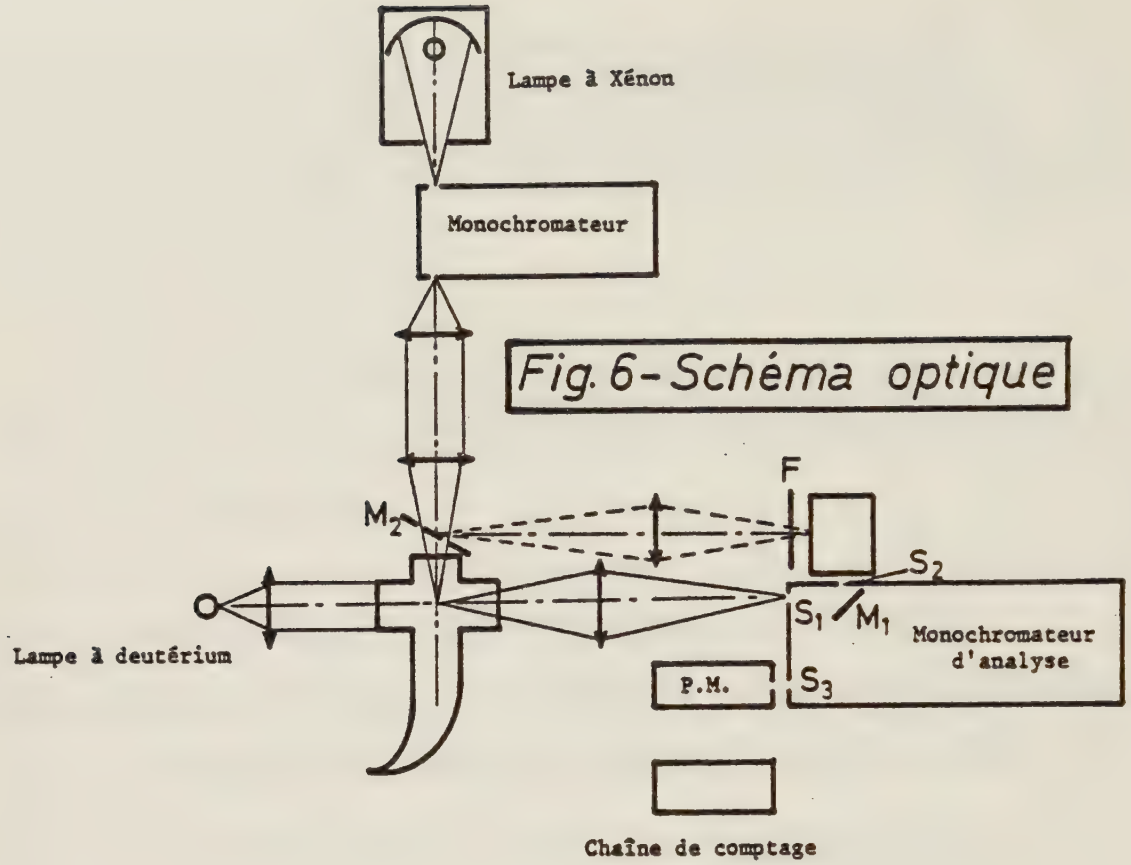


Fig. 6 - Schéma optique

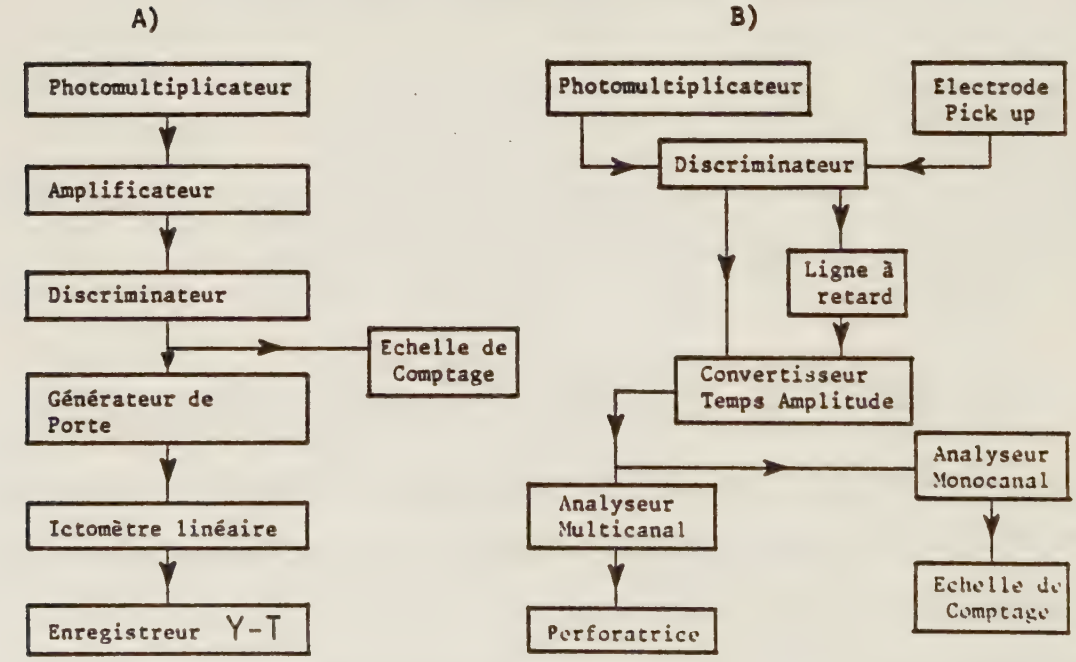


Fig. 7 - Schéma éléctronique

A : montage utilisé pour l'étude des spectres et rendements de fluorescence

B : montage utilisé pour les mesures de décroissance de fluorescence et pour les spectres résolus dans le temps

d) Contrôle des pressions

Une lampe à deutérium placée devant la cuve sur le chemin d'analyse permet de contrôler l'absorption des mélanges gazeux (et donc les pressions) pendant les mesures.

III - ENREGISTREMENT DES SPECTRES DE FLUORESCENCE

a) Montage optique

On excite les gaz avec une lampe à xénon XBO 450 Osram, dont le spectre est continu dans le domaine spectral 3000-2400 Å. On utilise un monochromateur d'excitation Jobin-Yvon M25 à réseau holographique 2400 traits/mm. Les largeurs des fentes spectrales sont de l'ordre de 150 cm^{-1}. Le monochromateur d'analyse est un HRP de Jobin Yvon dont les fentes spectrales sont également fixées à 150 cm^{-1}. On utilise un photomultiplicateur 6256 QS EMI refroidi à - 30°C par effet Peltier dont le comptage d'obscurité est 1 à 2 coups/sec. (Fig. 6)

b) Comptage des photons

La chaîne de comptage comprend le photomultiplicateur, un amplificateur, un discriminateur, un générateur de porte, un ictomètre linéaire et un enregistreur Y,t. (Fig. 7a)

Le signal de sortie du photomultiplicateur est composé d'impulsions électriques d'amplitudes différentes les plus fortes dues aux électrons émis par la cathode, soit par les photons incidents, soit par l'émission parasite de la cathode, les autres

étant dues à l'émission parasite des différentes dynodes. C'est pourquoi après amplification, le signal passe dans un discriminateur qui élimine les impulsions de faible amplitude. Le générateur de porte transforme les signaux issus du discriminateur en créneaux calibrés. L'ictomètre linéaire transforme ces créneaux en tension proportionnelle au nombre de photons de fluorescence par unité de temps. Cette tension est appliquée à l'entrée d'un enregistreur Y,t dont la vitesse de déroulement est fixée en fonction de la vitesse de défilement des longueurs d'onde d'observation.

IV - RENDEMENTS RELATIFS DU BENZENE EN FONCTION DE LA PRESSION D'ANILINE

a) Principe des mesures

Il s'agit de mesurer la variation de l'intensité de fluorescence du benzène (maintenu à pression constante), en fonction de la pression partielle d'aniline dans le mélange. Le mélange est excité aux longueurs d'onde correspondant aux transitions 6_0^1, $6_0^1 1_0^1$ et $6_0^1 1_0^2$ du benzène. L'observation se fait, pour chaque longueur d'onde d'excitation, à quelques longueurs d'onde correspondant à des maxima de bandes de fluorescence :

6_0^1 : 2656 Å, 2727 Å, 2807 Å

$6_0^1 1_0^1$: 2592 Å, 2680 Å, 2750 Å, 2792 Å

$6_0^1 1_0^2$: 2530 Å, 2665 Å, 2720 Å, 2810 Å

b) Montage expérimental

Le montage optique est le même que celui décrit au paragraphe précédent. Les fentes d'excitation sont fixées à 60 cm^{-1} et les fentes d'observations sont largement ouvertes (400 cm^{-1}). Le système de détection est composé du photomultiplicateur (EMI), d'un amplificateur, d'un discriminateur et d'une échelle de comptage. L'utilisation de l'échelle de comptage permet d'améliorer la statistique des mesures : en augmentant le temps d'observation, on augmente le nombre de photons comptés et on diminue l'erreur relative sur le comptage, proportionnelle à $\frac{1}{\sqrt{N}}$.

c) Correction pour l'instabilité de la source lumineuse

Les mesures étant assez longues, il faut tenir compte des variations lentes de l'intensité de la lampe.

Le monochromateur d'analyse comporte deux fentes d'entrée S_1 et S_2, un miroir escamotable permettant de passer de l'une à l'autre. La fluorescence du mélange benzène-aniline est recueillie par la fente S_1. Un miroir escamotable M_2 permet de focaliser la lumière excitatrice sur une cuve contenant une solution diluée (10^{-5} mole/ℓ) de sulfate de quinine dans H_2SO_4 0,1 N. La fluorescence du sulfate de quinine est recueillie sur la fente S_2, à 4600 Å. Le taux de fluorescence étant proportionnel à l'intensité lumineuse incidente, on a un moyen de mesurer les fluctuations de l'intensité de la lumière excitatrice. (Fig. 6)

d) Correction pour la réabsorption de la fluorescence

La fluorescence du benzène est émise en grande partie dans la région d'absorption de l'aniline et la diminution de l'intensité de fluorescence est en partie due à la réabsorption par l'aniline. Pour évaluer la correction à effectuer sur les mesures, on a mesuré l'intensité de fluorescence du benzène à pression constante , en plaçant sur le chemin d'analyse une cuve de 10 cm remplie d'aniline - pression d'aniline variable entre p(0°C)=70 m torr et p_S = 400 m torr. On a pû constater à la même occasion que le niveau de fluorescence de l'aniline excitée par l'absorption de la fluorescence du benzène est négligeable et que les effets dus à l'absorption de la lumière excitatrice pour l'aniline sont également négligeables.

V - ESTIMATION DES RENDEMENTS DE FLUORESCENCE DE L'ANILINE

On a cherché à déterminer si la diminution du rendement de fluorescence du benzène est compensée par l'augmentation du rendement de fluorescence de l'aniline. Il faut calculer les rapports des intensités intégrées de fluorescence du benzène à la pression p_B, de l'aniline à la pression p_A, et du benzène et de l'aniline dans un mélange à la pression p_A+p_B, dans des conditions d'excitation identiques.

Les spectres du benzène, de l'aniline et du mélange ont été enregistrés et corrigés pour les variations d'intensité de la source et pour la réabsorption, de la même façon que précédemment.

Pour déterminer les intensités intégrées (surface des spectres), il faut introduire une correction supplémentaire pour tenir compte de la distribution spectrale de sensibilité du système d'analyse ; le réseau du monochromateur étant blasé à 2500 Å, et la photocathode ayant une sensibilité maximale à 4600 Å, la sensibilité du système varie avec la longueur d'onde. Il faut une source étalon pour mesurer la fonction de sensibilité ; dans le domaine spectral utilisé : 2400 - 3700 Å, il n'y en a pas, aussi a-t-on utilisé le rayonnement synchrotron de l'anneau de collision d'Orsay (ACO) dont on connaît la distribution spectrale. [34]

Le rayonnement de l'ACO est envoyé sur un écran diffuseur installé à la place de la cuve; la lumière diffusée est focalisée sur la fente du monochromateur, dans les mêmes conditions que la lumière de fluorescence pour l'enregistrement des spectres. On mesure à chaque longueur d'onde le nombre de photons transmis par le photomultiplicateur. On obtient la courbe $N_{transmis} = \rho(\lambda)$ qu'il faut corriger pour le nombre de photons émis à chaque longueur d'onde par le rayonnement ACO : $N_{émis} \alpha \frac{1}{\lambda}$. (Fig. 8)

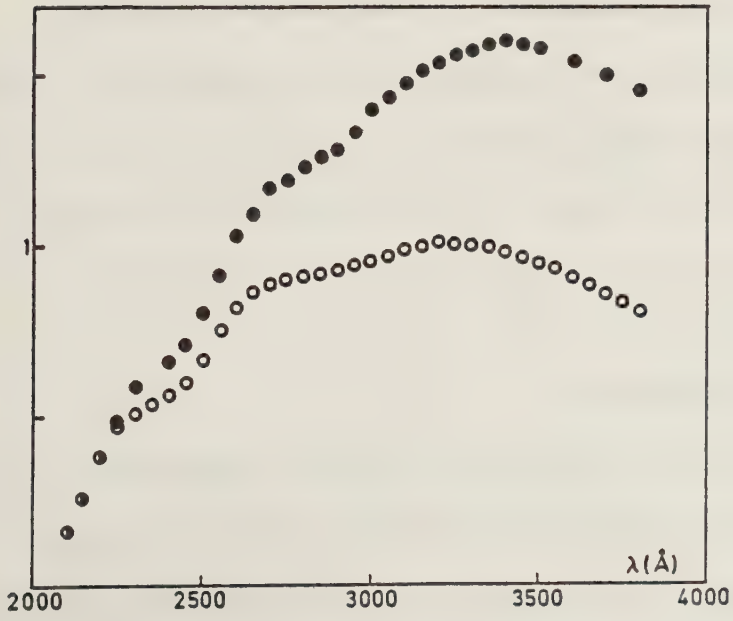


Figure 8 : Courbe de sensibilité du système d'analyse
ooo courbe mesurée
●●● courbe corrigée pour la distribution spectrale du rayonnement de l'ACO

Les spectres enregistrés et les courbes de correction ont été digitalisés à l'aide d'un lecteur de courbe |méca électronique| et traitées par ordinateur pour déterminer les intégrales $\int N(\nu)d\nu$.

VI - ESTIMATION DES INTEGRALES DE RECOUVREMENT

On s'est servi des spectres de fluorescence du benzène, traités comme précédemment pour la distribution de sensibilité, et du spectre d'absorption de l'aniline, convertis en données numériques pour faire calculer par l'ordinateur les intégrales de recouvrement et les intégrales de Förster

$$I = \frac{\int F(\nu)A(\nu)\frac{d\nu}{\nu 4}}{\int F(\nu)d\nu \int A(\nu)d\nu}$$

où $F(\nu)$ donne la distribution d'intensité dans les spectres de fluorescence du benzène émise à partir des niveaux 6^1, $6^1 1^1$ et $6^1 1^2$, et $A(\nu)$ celle du spectre d'absorption de l'aniline.

VII - COURBES DE DECROISSANCE DE FLUORESCENCE - SPECTRES RESOLUS DANS LE TEMPS

Pour enregistrer les courbes de décroissance de fluorescence et les spectres résolus dans le temps, il faut utiliser une source excitatrice pulsée ; la détection se fait par la technique de comptage des photons

a) Source excitatrice

La source pulsée utilisée ici est le rayonnement électromagnétique de l'anneau de collision d'Orsay : un paquet d'électrons accélérés (dans l'accélérateur linéaire) est injecté dans

l'anneau de collision et maintenu à énergie constante (350-540 MeV) pendant plusieurs heures ; le rayonnement synchrotron émis par le paquet d'électrons est utilisé comme source d'irradiation : une fenêtre percée dans l'anneau permet de recueillir une impulsion lumineuse à chaque passage du paquet. Le temps séparant deux impulsions, c'est-à-dire le temps de rotation du paquet d'électrons dans l'anneau, est de 73 ns. Les impulsions sont parfaitement gaussienne, leurs largeurs est de 1 à 1,5 ns ; la distribution spectrale est continue et le nombre de photons émis est proportionnel à $\frac{1}{\lambda}$ dans le domaine |1000-10000 Å||34|.

b) Montage optique

Le montage optique est le même que celui décrit précédemment : la lumière est focalisée sur la fente d'entrée d'un monochromateur (Jobin Yvon M25) dont les fentes sont fixées à 0,4 mm soit de l'ordre de 150 cm^{-1} ; la lumière monochromatique est focalisée sur la cuve. Le chemin d'analyse comprend un monochromateur (Bausch and Lomb)et un photomultiplicateur pour toutes les mesures sur les mélanges benzène-aniline. Pour les mesures des courbes de décroissance de la fluorescence des composés purs, on a focalisé la lumière directement sur la photocathode du photomultiplicateur, en utilisant un filtre coupant la lumière en-dessous de 3050 Å dans le cas de l'aniline et de 2700 Å dans le cas du benzène. Pour les mesures de décroissance de fluorescence, on a utilisé un photomultiplicateur 56DUVP 03 de RTC. Pour les mesures de spectres résolus dans le temps, on a utilisé un photomultiplicateur 6256 QS EMI refroidi (dont le bruit est très faible).

c) Système de détection pour les mesures de décroissance de fluorescence

Si une molécule excitée a une durée de vie τ de fluorescence, la décroissance est donnée par $Y = N_o\ e^{-\frac{t}{\tau}}$, c'est-à-dire que entre t et $t+\Delta t$, le nombre des molécules qui se desexcitent est $N_o \int_t^{t+\Delta t} e^{-\frac{t}{\tau}} dt$ ou, statistiquement la probabilité pour qu'une molécule se désexcite dans l'intervalle de temps $|t,t+\Delta t|$ est

$$P(t) = \int_t^{t+\Delta t} e^{-\frac{t}{\tau}} dt.$$

Le principe des mesures consiste à déterminer le retard entre l'impulsion de lumière excitatrice, ou plutôt un signal présentant un décalage fixe avec le pulse de lumière excitatrice, et le premier photon de fluorescence émis : le signal de référence est envoyé comme signal "départ de la mesure" sur un convertisseur temps-amplitude ; le premier photon de fluorescence reçu par le photomultiplicateur donne le signal de fin de mesure. Dans le convertisseur temps-amplitude, un condensateur se charge linéairement en fonction du temps à partir du signal départ jusqu'au signal fin ; la tension U(t) est envoyée dans un analyseur multicanal qui range les signaux entrant dans les différents canaux suivant leur amplitude, c'est-à-dire suivant le retard des photons de fluorescence. Pour que la statistique soit correcte, il est nécessaire que le premier photon soit le seul photon enregistré par le photomultiplicateur après l'impulsion lumineuse. Cette condition est remplie dans le cas du rayonnement de l'ACO : le temps de répétition est très élevé : $10^7 s^{-1}$ et le taux de comptage ne dépassant jamais 10^4 photons/s, la probabilité d'observer un deuxième photon est inférieure à 10^{-3}. |35,36|

Dans le montage que nous utilisons, le signal de référence est le signal électrique d'une électrode "pick up" placée dans l'anneau de collision - ce signal a donc un retard bien défini avec l'impulsion de lumière excitatrice. Le signal de départ de la mesure est donnée par le photon et le signal fin par le signal de l'électrode pick up |37|. (Fig. 7b)

Les courbes de décroissance de fluorescence enregistrées de cette manière N(t) correspondent à la superposition des photons de fluorescence, de la lumière parasite et du bruit d'obscurité . Pour les corriger, on soustrait automatiquement de chaque courbe N(t), la courbe J(t) enregistrée dans des conditions identiques, mais avec la cuve vide. La correction pour le bruit d'obscurité est certainement correcte ; on peut par contre surestimer l'intensité de la lumière parasite dans le cas de densités optiques élevées (la lumière parasite étant affaiblie par l'absorption).

Les courbes corrigées contenues dans la mémoire de l'analyseur multicanal sont retranscrites sur bandes perforées, ce qui permet le traitement des données par ordinateur.

d) Spectres résolus dans le temps

Le système de détection de la fluorescence comprend après le convertisseur temps-amplitude, un analyseur monocanal et l'échelle de comptage. L'analyseur monocanal permet, par un système de seuils règlables de sélectionner les photons arrivant avec un retard compris entre Δt_1 et Δt_2.

Dans notre cas, il s'agit d'enregistrer séparément la fluorescence de l'aniline excitée directement et celle excitée par le transfert d'énergie. La durée de vie de fluorescence de l'aniline excitée directement étant très courte ($\tau \leqslant 2$ ns), après 10 ns il n'y a plus de fluorescence directe. On fixe donc les seuils de l'analyseur monocanal pour observer soit la fluorescence directe (entre 0 et 10 ns) soit la fluorescence excitée par transfert (entre 10 et 73 ns).

CHAPITRE IV

R E S U L T A T S

I - MISE EN EVIDENCE DU TRANSFERT D'ENERGIE ELECTRONIQUE

a) Spectres de fluorescence du mélange benzène-aniline

On a enregistré les spectres de fluorescence du benzène seul ($p_B \simeq 1$ Torr), de l'aniline seule ($p_A \simeq 0{,}3$ Torr) et du mélange benzène-aniline ($p_A \approx 0{,}3$ Torr + $p_B \approx 1$ Torr), en excitant aux longueurs d'onde correspondant aux transitions 6_0^1, $6_0^1 1_0^1$ et $6_0^1 1_0^2$ du benzène (Fig. 9).

On observe une nette diminution de l'intensité de fluorescence du benzène, sans changement notable de la forme du spectre, ainsi qu'une augmentation de l'intensité de fluorescence de l'aniline.

On a déterminé la forme du spectre de fluorescence de l'aniline excitée par transfert en soustrayant le spectre de fluorescence de l'aniline seule (excitée directement à la même longueur d'onde) du spectre de fluorescence de l'aniline dans le mélange benzène-aniline (voir la figure 16 du paragraphe III).

On s'aperçoit que le spectre de l'aniline excitée en présence du benzène a un maximum déplacé vers le bleu par rapport à celui du spectre de fluorescence de l'aniline excitée directement. Ce point sera traité plus en détail au paragraphe III de ce chapitre.

b) Spectres d'excitation

1 - Spectre d'excitation intégral

On a enregistré les spectres d'excitation de la fluorescence de l'aniline, du benzène et du mélange benzène-aniline,

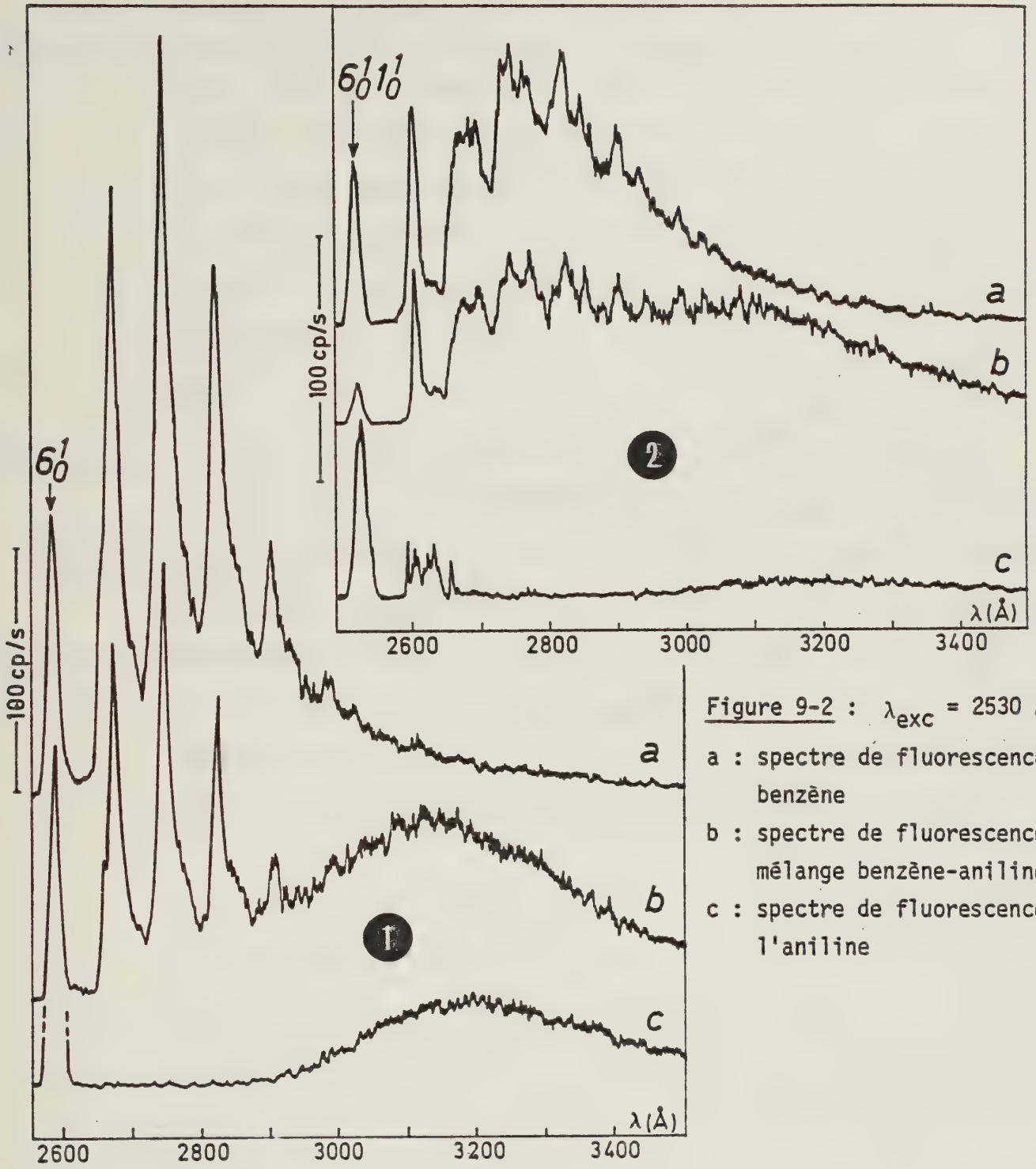


Figure 9-2 : λ_{exc} = 2530 Å ($6_0^1 1_0^1$)

a : spectre de fluorescence du benzène

b : spectre de fluorescence du mélange benzène-aniline

c : spectre de fluorescence de l'aniline

Figure 9-1 : λ_{exc} = 2590 Å (6_0^1)

a : spectre de fluorescence du benzène

b : spectre de fluorescence du mélange benzène-aniline

c : spectre de fluorescence de l'aniline

en fixant la longueur d'onde d'observation à 3150 Å (Fig. 10).

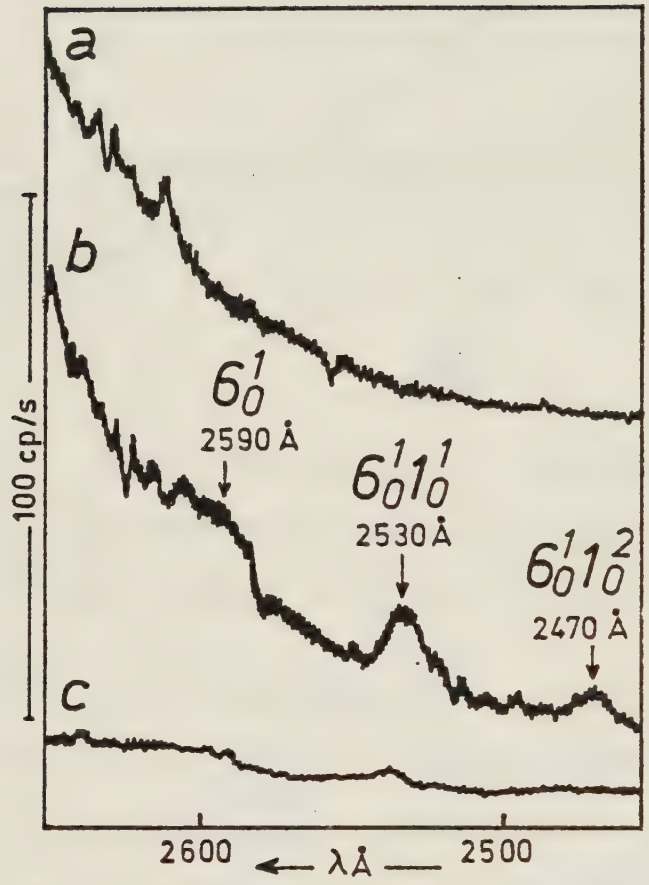


Figure 10

Spectre d'excitation - longueur d'onde d'observation λ = 3150 Å
a : spectre d'excitation de l'aniline
b : spectre d'excitation du mélange benzène-aniline
c : spectre d'excitation du benzène

Pour l'aniline (Fig. 10a), l'intensité de fluorescence décroit continûment dans le domaine d'excitation 2600-2450 Å (4500 à 6500 cm^{-1} au-dessus du niveau 00 de l'aniline) ; à 2470 Å, longueur d'onde d'excitation de la transition $6_0^1 1_0^2$ du benzène, la fluorescence de l'aniline est presque inexistante.

Le spectre d'excitation du benzène (Fig. 10c) montre qu'à la longueur d'onde d'observation utilisée, l'intensité de fluorescence du benzène est négligeable.

Par contre, dans le spectre du mélange benzène-aniline (Fig. 10b), on observe, se superposant à la décroissance continue du spectre de l'aniline, trois bandes aux longueurs d'onde correspondant aux transitions 6_0^1, $6_0^1 1_0^1$ et $6_0^1 1_0^2$ du benzène : ces trois bandes sont donc dues à la fluorescence de l'aniline induite par le transfert d'énergie à partir des molécules excitées du benzène.

2 - *Spectre d'excitation résolu dans le temps*

On a vu au chapitre précédent que, dans le cas d'excitation par impulsions, on peut séparer, à l'aide d'un analyseur monocanal, la fluorescence qui provient de l'excitation directe de l'aniline (dont la durée de vie est très courte : 0,6 à 2 ns) de la fluorescence de l'aniline excitée par transfert d'énergie à partir du benzène (les durées de vie de fluorescence du benzène sont beaucoup plus longues : 50 à 80 ns).

La longueur d'onde d'observation a été fixée à 3300 Å, où l'on n'observe plus de fluorescence du benzène.

La figure 11b montre le spectre d'excitation de l'aniline excitée directement : l'intensité de fluorescence décroit continûment avec la longueur d'onde d'excitation.

La figure 11a montre le spectre d'excitation de l'aniline excitée par transfert dans le domaine 38000-40000 cm^{-1}. On observe deux bandes de fluorescence correspondant à l'excitation des niveaux 6_0^1 et $6_0^1 1_0^1$ du benzène, tandis que le fond est

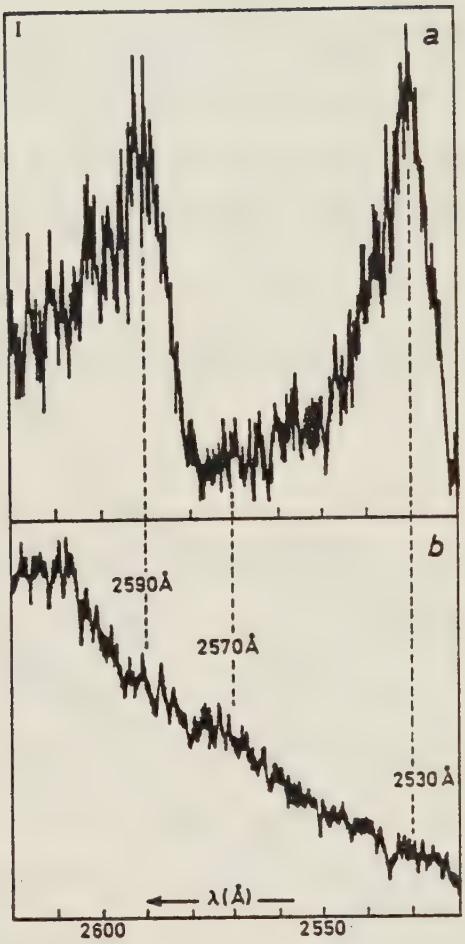


Figure 11

Spectre d'excitation résolu dans le temps λ_{obs} = 3300 Å
a : fluorescence de l'aniline excitée par transfert
b : fluorescence de l'aniline excitée directement

pratiquement absent (on a bien éliminé toute la fluorescence de l'aniline excitée directement).

II - QUENCHING DE LA FLUORESCENCE DU BENZENE

On a vu au paragraphe précédent (Ia) que l'intensité de fluorescence du benzène diminue quand on ajoute de l'aniline. On a cherché à déterminer les constantes de vitesse de quenching de la fluorescence k_q par deux méthodes indépendantes : mesures de la variation du rendement de fluorescence et mesures de la variation de la durée de vie de fluorescence, en fonction de la pression d'aniline.

On ne peut pas affirmer, a priori, que la constante de vitesse de quenching k_q déterminée ici soit identique à la constante de vitesse de transfert k_t, bien que le quenching de la fluorescence du benzène soit accompagné d'une augmentation de l'intensité de fluorescence de l'aniline. Le transfert d'énergie électronique pourrait n'être qu'un des mécanismes responsables du quenching de la fluorescence du benzène dans les collisions benzène-aniline. Le rapport entre k_q et k_t sera discuté en détail plus loin (voir paragraphe IIIc).

a) Variation des rendements relatifs de fluorescence du benzène avec la pression d'aniline

On a mesuré, à quelques longueurs d'onde d'observation, les variations de l'intensité de fluorescence du benzène excité vers les niveaux 6^1,$6^1 1^1$ et $6^1 1^2$ quand la pression d'aniline p_a varie entre 50 et 400 mTorr. Ces mesures ont été faites pour plusieurs pressions de benzène comprises entre 150 et 550 mTorr. Les meilleures conditions de mesure sont atteintes pour des pressions de benzène inférieures à 200 mTorr puisque à ces pressions, on peut considérer la relaxation vibrationnelle comme négligeable ; toutefois, même à 550 mTorr, la relaxation vibrationnelle ne devrait pas jouer un rôle trop important.

Les mesures ont été corrigées (comme nous l'avons indiqué au chapitre "techniques expérimentales") pour les variations d'intensité de la lampe, et pour la réabsorption de la fluorescence du benzène par l'aniline.

Dans le tableau V, sont donnés , comme exemple, les résultats d'une série de mesures effectuées à p_B = 200 mTorr.

Le rendement de fluorescence du benzène varie conformément à la loi de Stern-Volmer :

$$\frac{Q(0)}{Q(p_a)} = 1 + k_q \tau(0) p_a$$

où

$$Q(0) = \frac{k_r}{k_s}$$

$$Q(p_a) = \frac{k_r}{k_s + k_q p_a}$$

k_r est la constante radiative du niveau excité ;

k_s la constante de desexcitation ;

$\tau(0)$ est la durée de vie de fluorescence du niveau de benzène excité, à la pression p_B utilisée ($\tau(0) = \frac{1}{k_s}$).

Les mesures d'intensité de fluorescence qui ont été faites permettent de tracer $\frac{F(0)}{F(p_a)} = \frac{Q(0)}{Q(p_a)}$ en fonction de la pression d'aniline. On peut donc déterminer $k_q \tau(0)$, et puisque les durées de vie de fluorescence du benzène ont été directement mesurées, on en déduit k_q.

La figure 12 présente quelques unes des droites obtenues.

Les intensités de fluorescence mesurées varient de 2000 à 60 coups/10 sec. L'erreur relative sur une mesure varie en conséquence de 5 % à 15 % ; de même, l'erreur sur les corrections varie de 5 à 20 %. Au total, l'erreur sur la détermination

	Benzène p_B = 200 mT	Benzène + Aniline p_B = 200 mT + p_a = 125 mT			Benzène + Aniline p_B = 200 mT + P_a = 210 mT			Benzène + Aniline p_B = 200 mT + p_a = 280 mT		
λ observation en Å	F(0)	$F(P_a^1)$	$\frac{F(0)}{F(P_a^1)}$	$\frac{F(0)}{F(P_a^1)} \times C$	$F(P_a^2)$	$\frac{F(0)}{F(P_a^2)}$	$\frac{F(0)}{F(P_a^2)} \times C$	$F(P_a^3)$	$\frac{F(0)}{F(P_a^3)}$	$\frac{F(0)}{F(P_a^3)} \times C$
transition 6_0^1										
2666	1770 c	956	1,22	1,17	783	1,49	1,39	697	1,68	1,52
2737	1445	1186	1,22	1,18	961	1,51	1,38	817	1,77	1,56
2817	960	761	1,26	1,19	625	1,53	1,38	531	1,81	1,57
transition $6_0^1 1_0^1$										
2602	755	624	1,21	1,16	513	1,47	1,36	431	1,75	1,58
2690	430	367	1,17	1,12	293	1,47	1,36	251	1,71	1,54
2760	490	429	1,14	1,07	326	1,49	1,35	292	1,67	1,45
2802	570	481	1,19	1,12	390	1,46	1,32	307	1,86	1,62
transition $6_0^1 1_0^2$										
2540	103	90	1,14	1,1	79	1,30	1,23	67	1,54	1,43
2675	133	129	1,03	1,00	113	1,18	1,1	98	1,36	1,23
2730	147	134	1,05	1,05	113	1,30	1,20	98	1,50	1,35
2820	196	157	1,18	1,18	146	1,34	1,21	125	1,57	1,37

F = intensité de fluorescence du benzène, en nombre des coups/10 sec moyennes 3-5 mesures

c = facteur de correction pour la réabsorption

TABLEAU V

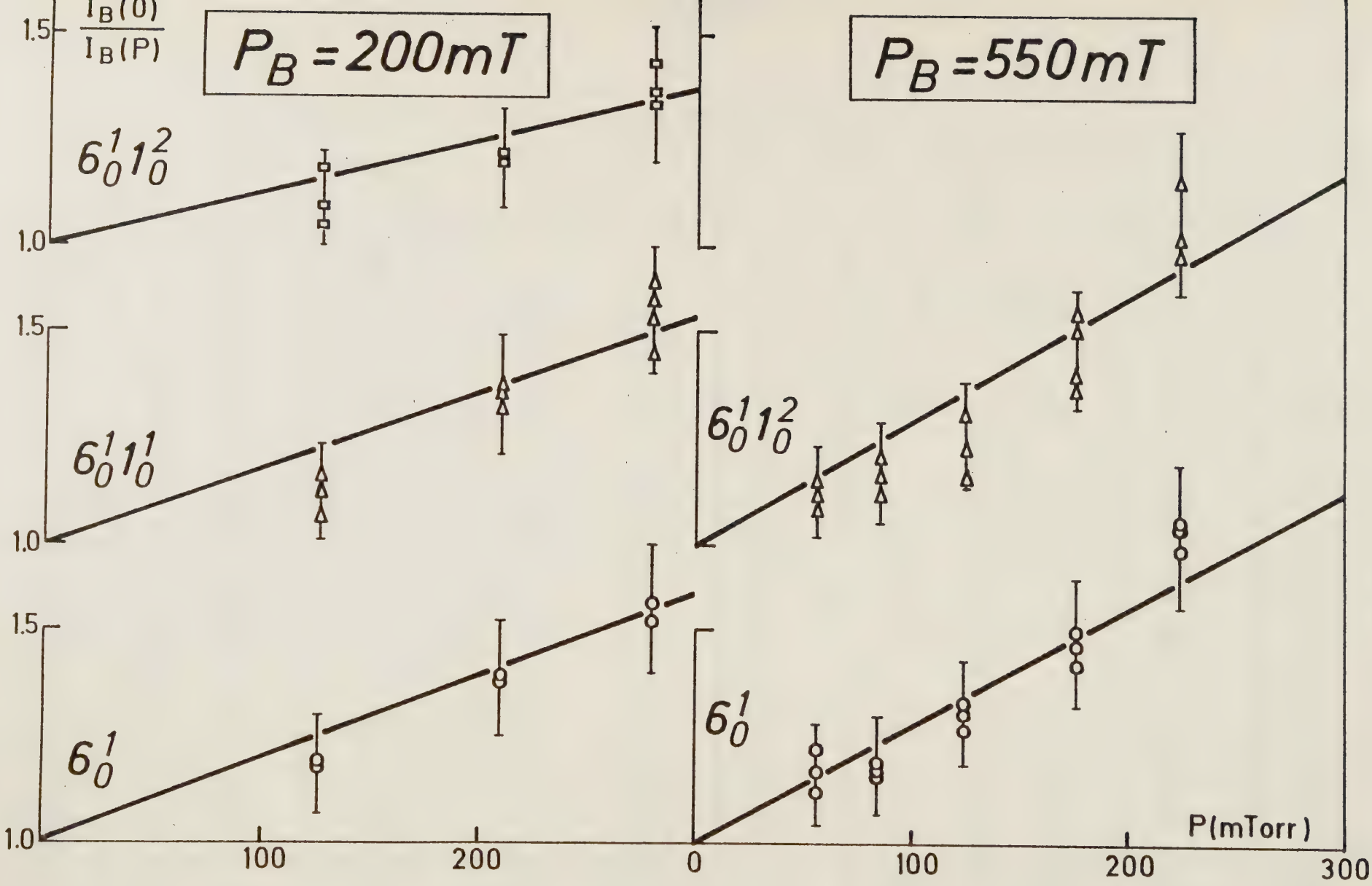


Figure 12

Variation de l'intensité de fluorescence du benzène en fonction de la pression d'aniline, à différentes longueurs d'onde d'excitation

d'un rapport $\frac{F(0)}{F(p_a)}$ peut être estimée à 15 % au minimum (c'est-à-dire pour le niveau le plus fluorescent 6_0^1) et à 40 % au maximum (pour le niveau le moins fluorescent $6_0^1 1_0^2$).

En fait, l'erreur relative sur les pentes des droites $\frac{F(0)}{F(p_a)}$ se situe autour de 25-30 %.

Les valeurs obtenues pour différentes pression de benzène sont résumées dans le tableau VI.

	Transition 6_0^1		Transition $6_0^1 1_0^1$		Transition $6_0^1 1_0^2$	
p_B	$k_q\tau(0)$ Torr^{-1}	k_q Torr^{-1} sec^{-1}	$k_q\tau(0)$	k_q	$k_q\tau(0)$	k_q
	$\tau(0)$ = 82 ns		$\tau(0)$ = 72 ns		$\tau(0)$ = 53 ns	
0 mT	3,2 ± 0,5	3,8 ± 0,7 10^7	3 ± 0,5	4 ± 0,7 10^7	1,7 ± 0,4	3,2 ± 0,8 10^7
0 mT	2 ± 0,5	2,4 ± 0,7 10^7	2 ± 0,5	2,7 ± 0,7 10^7	1,4 ± 0,4	2,6 ± 0,8 10^7
0 mT	3 ± 0,5	3,7 ± 0,7 10^7	2,8 ± 0,6	3,9 ± 0,8 10^7	2,4 ± 0,6	4,5 ± 0,8 10^7
moyenne		3,3 10^7		3,5 10^7		3,4 10^7

TABLEAU VI

b) Variation de la durée de fluorescence du benzène avec la pression d'aniline

On a enregistré les courbes de décroissance de la fluorescence des niveaux 6_0^1, $6_0^1 1_0^1$ et $6_0^1 1_0^2$ du benzène seul (pression p_B) et du benzène dans les mélanges (p_B = constant, p_a = variable) obtenus en faisant varier la pression d'aniline entre 70 et 300 mTorr.

Plusieurs pressions de benzène entre 150 et 400 mTorr ont été utilisées : on a vu déjà qu'à ces pressions les courbes de décroissance de la fluorescence sont quasi-exponentielles (c'est-à-dire que la relaxation vibrationnelle peut être négligée).

La figure 13 montre quelques courbes enregistrées. On peut exprimer la variation de l'inverse de la durée de vie par la loi de Stern-Volmer

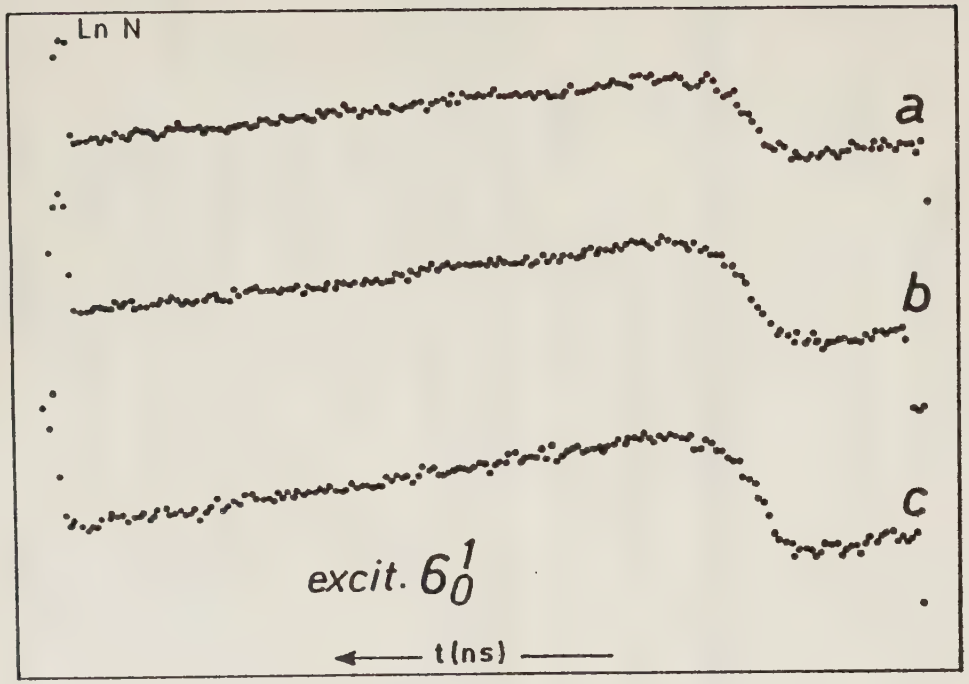
$$\frac{1}{\tau(p_a)} = \frac{1}{\tau(0)} + k_q p_a$$

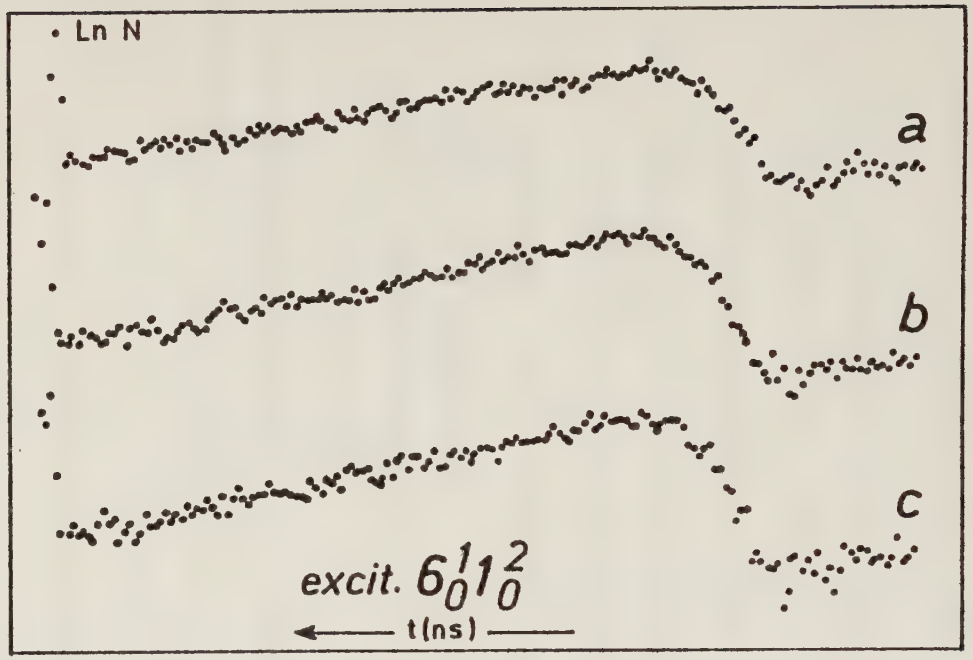
où $$\tau(0) = \frac{1}{k_s}$$

$$\tau(p_a) = \frac{1}{k_s + k_q p_a}$$

La pente de $\frac{1}{\tau(p_a)} = f(p_a)$ permet de déterminer k_q.

La figure 14 montre les droites obtenues avec une pression de benzène de 400 mTorr.





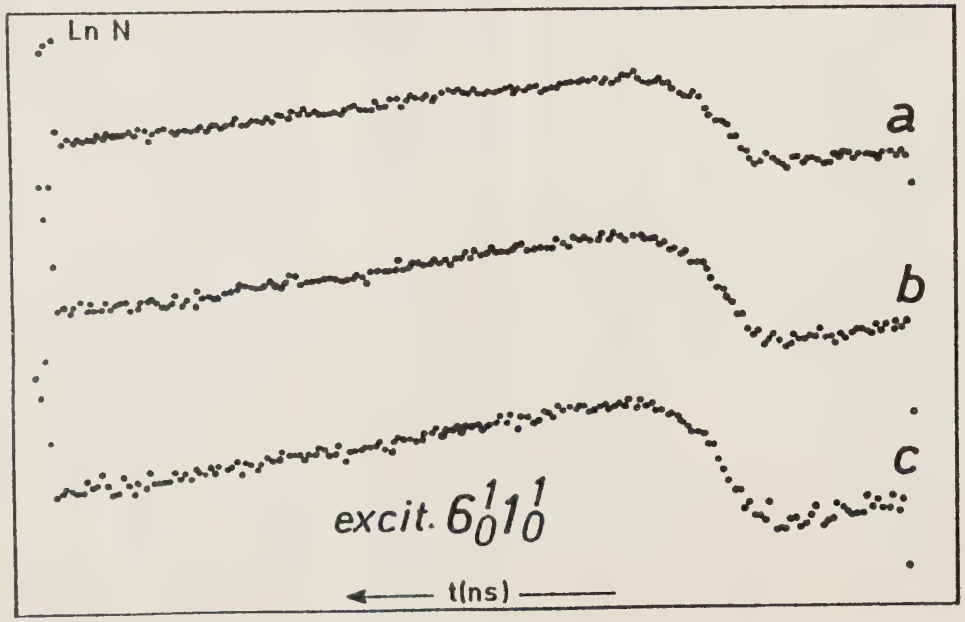


Figure 13

Courbes de décroissance de la fluorescence du benzène : raccourcissement de la durée de vie avec la pression d'aniline

a : benzène seul p_B = 400 mT

b : benzène p_B = 400 mT + aniline p_A = 140 mT

c : benzène p_B = 400 mT + aniline p_A = 280 mT

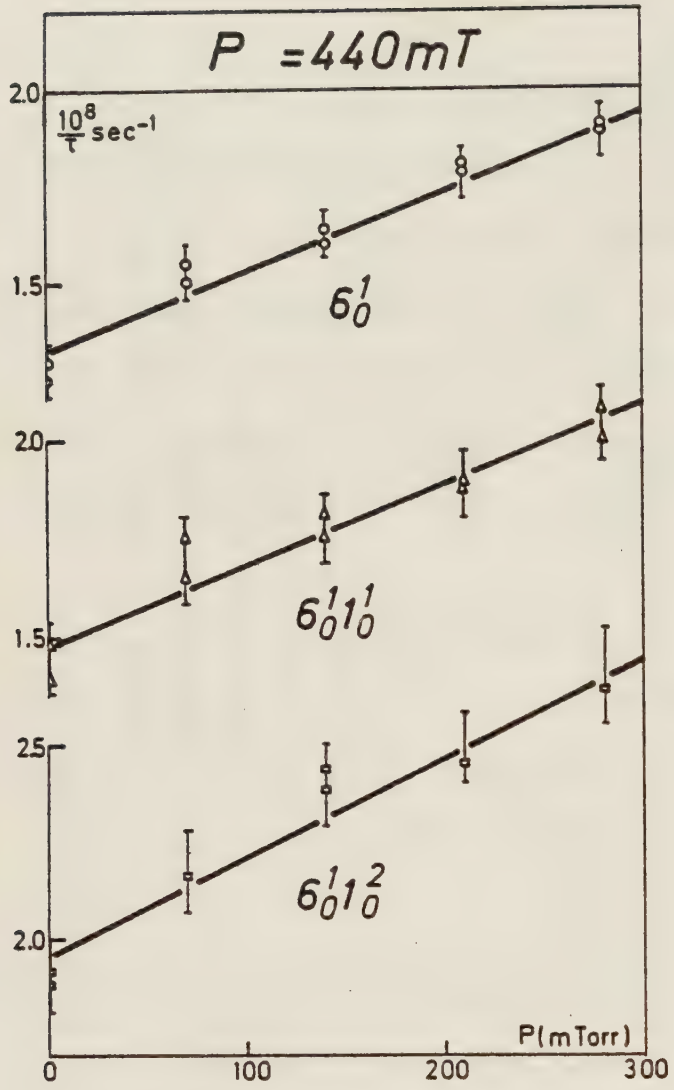


Figure 14

Variation de la constante de désexcitation du benzène k = $\frac{1}{\tau_B}$ en fonction de la pression d'aniline, pour différentes longueurs d'onde d'excitation

Les valeurs de k_q déterminées pour différentes pressions de benzène sont résumées dans le tableau VII.

p_B	Transition 6_0^1	Transition $6_0^1 1_0^1$	Transition $6_0^1 1_0^2$
150 mT	2,6 ± 0,7 $10^7 T^{-1} s^{-1}$	2,8 ± 1	4,5 ± 1 10^7
260 mT	2,1 ± 0,6 10^7	2,1 ± 0,5	2,2 ± 1 10^7
400 mT	2,3 ± 0,3 10^7	2,5 ± 0,3	2,6 ± 0,6 10^7
Moyenne	2,3 10^7	2,5 10^7	2,4 10^7

TABLEAU VII

En comparant les résultats obtenus par les deux méthodes, on peut remarquer que :

- les valeurs de k_q déduites des mesures de rendements sont légèrement supérieures à celles obtenues par les mesures de durées de vie. Cette différence peut être due à des erreurs systématiques, comme une certaine instabilité des pressions résultant du processus d'adsorption - désorption sur les parois de la cuve.
- les erreurs statistiques sont plus grandes pour les basses pressions de benzène où le taux de comptage est plus faible, ce qui peut expliquer certaines valeurs un peu trop fortes.
- il n'y a pas de différence notable pour des pressions de benzène de l'ordre de 400-550 mTorr, où les effets de la relaxation vibrationnelle pourraient se faire sentir.

Finalement on peut dire que la valeur de k_q doit se situer dans l'intervalle 2,4-3,4 10^7 $T^{-1}sec^{-1}$.

III - FLUORESCENCE DE L'ANILINE

L'étude des spectres d'émission de l'accepteur doit nous aider à répondre à deux questions importantes :

1) Est-ce que toute l'énergie d'excitation du donneur est transférée à l'accepteur, ou bien est-ce que l'énergie $E_{excit}-E^a_{00}$ est redistribuée entre D et A^* ?
2) Le transfert d'énergie électronique est-il le seul mécanisme responsable du quenching de la fluorescence du benzène ; dans ce cas le rendement de la fluorescence induite de l'aniline serait équivalent à la diminution du rendement de fluorescence du benzène

a) Spectre de fluorescence de l'aniline excitée par transfert

Le spectre de fluorescence de l'aniline est diffus pour des énergies d'excitation supérieures à 35700 cm^{-1} (λ_{excit} < 2800 Å) ; le maximum de ce spectre se déplace vers le rouge quand l'énergie d'excitation augmente comme on le voit sur la figure 15.

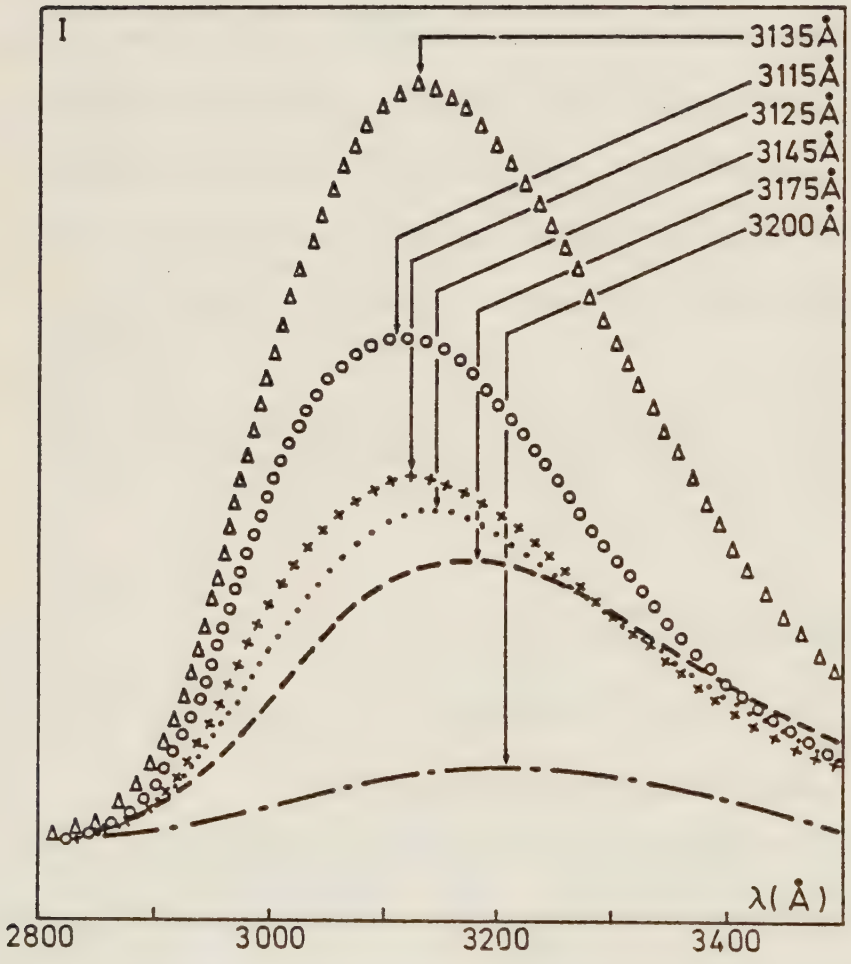


Figure 15

Spectres de fluorescence de l'aniline à différentes longueurs d'onde d'excitation

oo λ_{exc} = 2800 Å (échelle 3 10^3 coups/s)

++ λ_{exc} = 2760 Å (échelle 3 10^3 coups/s)

ΔΔ λ_{exc} = 2730 Å (échelle 10^3 coups/s)

... λ_{exc} = 2700 Å (échelle 10^3 coups/s)

— — λ_{exc} = 2590 Å (6_0^1) (échelle 300 coups/s)

— · — λ_{exc} = 2530 Å ($6_0^1 1_0^1$) (échelle 300 coups/s)

On peut comparer les spectres de fluorescence induite par transfert à partir des niveaux 6_0^1, $6_0^1 1_0^1$ et $6_0^1 1_0^2$ du benzène avec les spectres de fluorescence obtenus par excitation directe de l'aniline aux longueurs d'onde des transitions 6_1^0, $6_0^1 1_0^1$ et $6_0^1 1_0^2$ du benzène.

La figure 16 montre la forme des spectres de fluorescence transférée obtenus par soustraction de la fluorescence directe.

La figure 17 montre les spectres de fluorescence résolus dans le temps.

On observe que le maximum du spectre de fluorescence induite par transfert est nettement déplacé vers le bleu par rapport au maximum du spectre de fluorescence directe. Dans le tableau VIII a) sont notées les positions des maxima des spectres de fluorescence directe ; et dans le tableau VIII b) sont indiquées les positions des maximas des spectres de fluorescence directe et transférée, quand on excite aux longueurs d'onde des transitions 6_0^1, $6_0^1 1_0^1$ et $6_0^1 1_0^2$ du benzène.

Excitation		Maximum de fluorescence		
λ	ν	λ	ν	
2800 Å	35700 cm^{-1}	3110 ± 5 Å	32150 ± 50 cm^{-1}	
2740 Å	36500 cm^{-1}	3130 ± 5 Å	31950 ± 50 cm^{-1}	
2700 Å	37040 cm^{-1}	3145 ± 5 Å	31800 ± 50 cm^{-1}	
2670 Å	37450 cm^{-1}	3160 ± 10 Å	31650 ± 100 cm^{-1}	
2590 Å	38600 cm^{-1}	3170 ± 10 Å	31550 ± 100 cm^{-1}	--- transition 6_0^1
2530 Å	39525 cm^{-1}	3185 ± 10 Å	31400 ± 100 cm^{-1}	--- transition $6_0^1 1_0^1$
2470 Å	40485 cm^{-1}	3200 ± 10 Å	31250 ± 100 cm^{-1}	--- transition $6_0^1 1_0^2$

TABLEAU VIII a

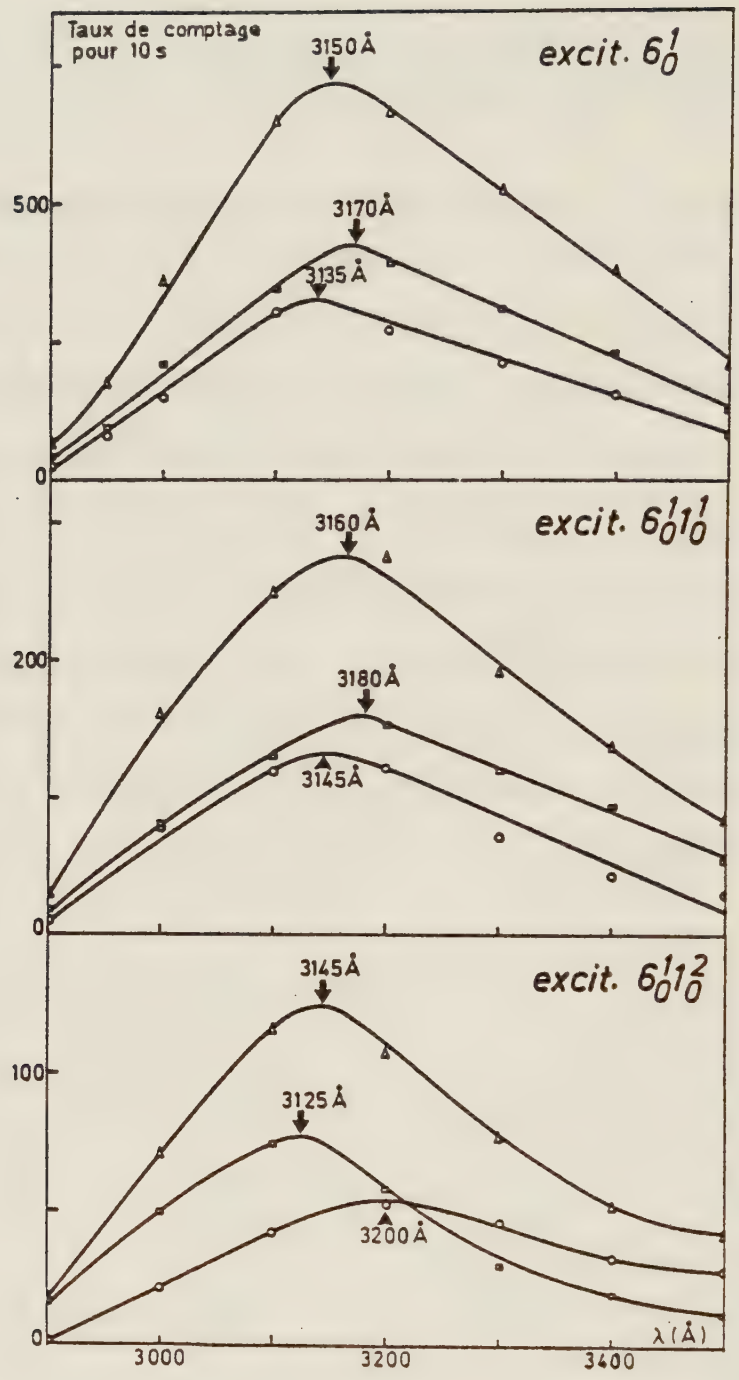


Figure 16

Spectres de fluorescence de l'aniline à différentes longueurs d'onde d'excitation

— Δ — Δ — fluorescence de l'aniline dans le mélange benzène-aniline F_{tot}

— □ — □ — fluorescence de l'aniline excitée directement F_d

— ○ — ○ — fluorescence induite par transfert $F_{tot}-F_d$

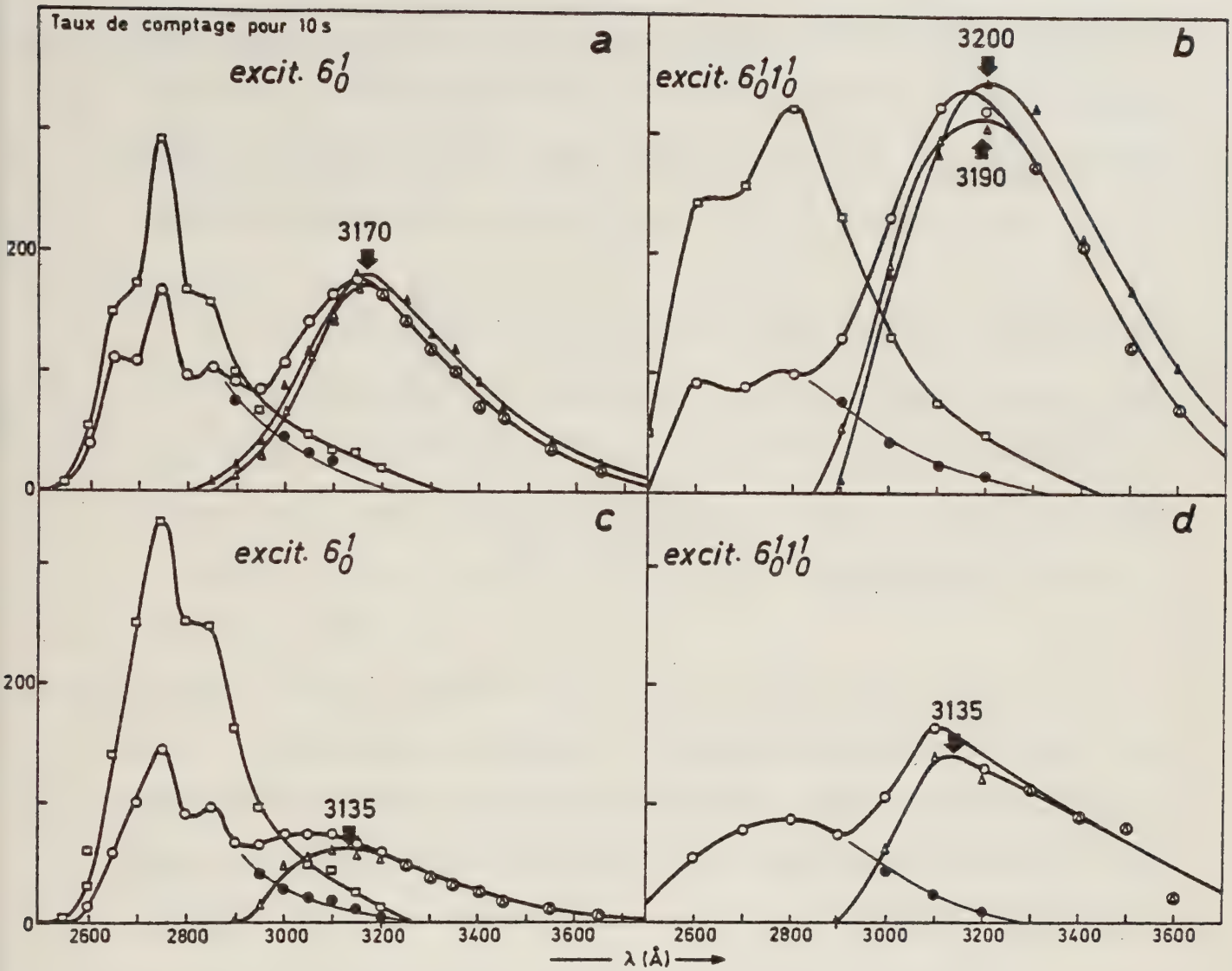


Figure 17

Spectres de fluorescence résolus dans le temps

a et b : fluorescence émise immédiatement après le pulse de lumière excitatrice

— ▫ — benzène seul ; — ▲ — aniline seule

— O — mélange benzène-aniline ; — ● — fluorescence du benzène dans le mélange ; — Δ — fluorescence de l'aniline dans le mélange

c et d : fluorescence retardée

— ▫ — benzène seul ;

— ○ — mélange benzène-aniline ; — ● — fluorescence du benzène dans le mélange ; — Δ — fluorescence de l'aniline dans le mélange

Excitation			Fluorescence directe		Fluorescence transférée	
Transition	λ Å	ν cm^{-1}	λ_{max} Å	ν_{max} cm^{-1}	λ_{max} Å	ν_{max} cm^{-1}
6_0^1	2590	38600	3170 ± 10	31550 ± 100	3135 ± 10	31900 ± 100
$6_0^1 1_0^1$	2530	39525	3185 ± 10	31400 ± 100	3140 ± 10	31850 ± 100
$6_0^1 1_0^2$	2470	40485	3200 ± 10	31250 ± 100	3125 ± 10	3200 ± 100

TABLEAU VIII b

La comparaison de ces deux tableaux semble indiquer que la fluorescence de l'aniline excitée par transfert provient de niveaux situés dans la région 36000 - 37000 cm^{-1} (c'est-à-dire de niveaux situés 2000 à 3000 cm^{-1} au-dessus du niveau 00 de l'aniline).

Toutefois, ces mesures ne sont pas très précises parce que les taux de comptages sont assez faibles (surtout pour les niveaux excités à la longueur d'onde de la transition $6_0^1 1_0^2$) ; aussi faut-il considérer ces résultats comme simplement indicatifs : le transfert a lieu vers des niveaux situés plus bas en énergie que ceux atteints par excitation directe.

On peut aussi tirer un autre renseignement de ces spectres de fluorescence : on peut remarquer que les spectres obtenus par excitation directe ont tous la même largeur à mi-hauteur : environ 400 cm^{-1} ; les spectres de fluorescence de l'aniline

excitée par transfert ont aussi à peu près la même largeur ; ceci semble indiquer qu'on peuple de manière préférentielle une bande de niveaux (dont la largeur est sans doute peu différente de la largeur de la distribution de Boltzman) et non tous les niveaux de l'aniline.

b) Durées de vie des niveaux excités par transfert

On a déterminé précédemment par des mesures directes, les durées de vie de fluorescence de l'aniline excitée aux longueurs d'onde des transitions 6_0^1, $6_0^1 1_0^1$ et $6_0^1 1_0^2$ du benzène. L'estimation de la durée de vie de la fluorescence induite est plus difficile.

On a enregistré,pour le même échantillon et dans des conditions identiques, les courbes de décroissance de la fluorescence émise dans la région 2550 - 2850 Å (émission du benzène) et dans la région 3150 - 3450 Å (émission de l'aniline).

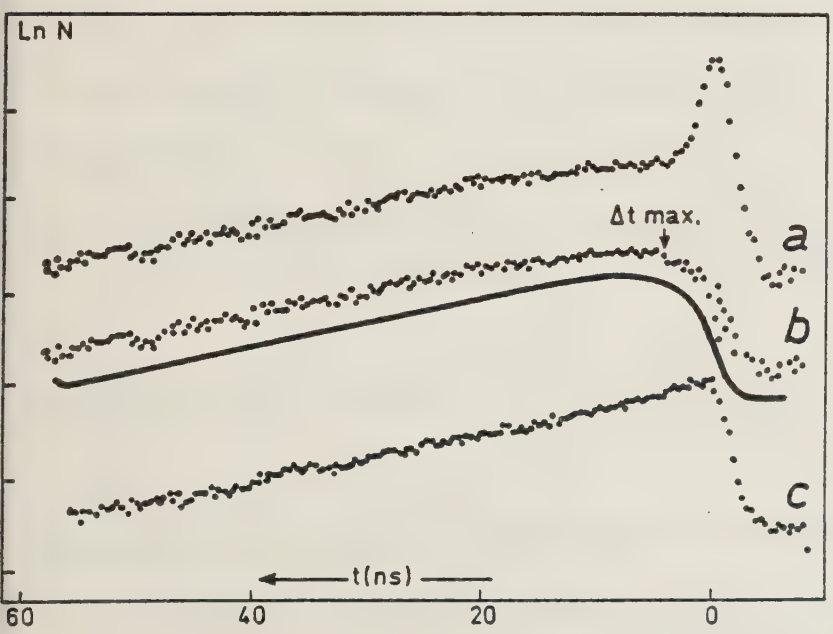


Figure 18

a : décroissance de la fluorescence de l'aniline λ 3300 Å (fluorescence transférée)
b : fluorescence transférée $I_A(t)$;
c : décroissance de la fluorescence du benzène $I_B(t)$ λ 2700 Å
— : convolution de la courbe $I_B(t)$ par une exponentielle $I_A^{calc}(t)$

La décroissance du benzène (Fig. 18c) est quasi-exponentielle avec une durée de vie réduite par rapport à celle du benzène pur. Par contre pour l'aniline (Fig. 18a) on observe une décroissance non exponentielle qui contient une composante courte (0,6 à 2ns) et une composante longue formant un plateau pour $\Delta t \simeq 10$ ns, et reproduisant pour des temps plus longs, la forme de la courbe de décroissance du benzène, la composante courte correspond à l'excitation directe de l'aniline par impulsion lumineuse, tandis que la composante longue est due à la fluorescence de l'aniline excitée par transfert.

On peut mieux estimer la forme de la composante longue si on soustrait de la courbe a) le signal observé quand on excite l'aniline (à la même pression et dans des conditions d'excitation identiques) en absence de benzène. On obtient la courbe b).

Dans le cas idéal, c'est-à-dire quand on excite avec une impulsion $\delta(t)$ un niveau unique du donneur, dont la constante de desexcitation est $k_B = \frac{1}{\tau_B}$, et que le transfert peuple (en absence de toute relaxation vibrationnelle) un seul niveau de l'accepteur caractérisé par sa constante de désexcitation $k_A = \frac{1}{\tau_A}$, on s'attend :

- à une décroissance exponentielle de la fluorescence du donneur $I_B(t) = e^{-k_B t}$
- à une courbe de décroissance de la fluorescence de l'accepteur donnée par la convolution de la courbe de décroissance du donneur par la décroissance exponentielle du niveau accepteur

$$I_A(t) = \int_0^t e^{-k_B t'} \; e^{-k_A (t-t')} \; dt'$$

$$= \frac{1}{k_A - k_B} \left(e^{-k_B t} - e^{-k_A t} \right)$$

Le maximum de cette courbe est déplacé par rapport à l'excitation de

$$\Delta t_{max} = \frac{\text{Log } \frac{k_A}{k_B}}{k_A - k_B}$$

tandis que pour des temps assez longs, quand $k_A >> k_B$ (ce qui est le cas pour les composés benzène et aniline), les deux courbes $I_A(t)$ et $I_B(t)$ ont la même forme.

On a pu mesurer sur les courbes de décroissance de la fluorescence de l'aniline excitée par transfert le décalage Δt_{max}. On en a déduit la durée de vie des niveaux excités par transfert. Ces résultats figurent dans le tableau IX.

Transition	Δt_{max}	τ_A	Energie des niveaux atteints	ΔE
6_0^1	12,5 ± 0,8 ns	5,25 ± 0,5 ns	36000 ± 500 cm^{-1}	2600 ± 500
$6_0^1 1_0^1$	10,5 ± 0,7 ns	4,25 ± 0,5 ns	37000 ± 500 cm^{-1}	2500 ± 500
$6_0^1 1_0^2$	9,8 ± 0,8 ns	4 ± 0,5 ,s	37300 ± 300 cm^{-1}	3200 ± 300

TABLEAU IX

On peut s'approcher des conditions expérimentales en comparant la courbe de décroissance de l'aniline excitée par transfert $I_A^{exp}(t)$ avec une courbe obtenue en convoluant la courbe $I_B(t)$ (décroissance de la fluorescence du benzène) avec une exponentielle $I_A^{calc}(t) = \int_o^t I_B(t') \, e^{-k_A(t-t')} \, dt'$. On a calculé par ordinateur un certain nombre de courbes $I_A^{calc}(t)$ pour différentes valeurs de k_A. On a choisi parmi ces courbes celle qui reproduit le mieux la forme de la courbe expérimentale (Fig. 18 b). On obtient ainsi les durées de vie des niveaux excités par transfert, qui sont résumées dans le tableau X.

Transition	τ_A	Energie des niveaux atteints	$E_{excit} - E$
6_0^1	5 ± 0,5 ns	36000 ± 800 cm^{-1}	2600 ± 800 cm^{-1}
$6_0^1 1_0^1$	4 ± 0,5 ns	37300 ± 500 cm^{-1}	2200 ± 500 cm^{-1}
$6_0^1 1_0^2$	3,5 ± 0,5 ns	37600 ± 300 cm^{-1}	2800 ± 300 cm^{-1}

TABLEAU X

Il faut souligner que tout le raisonnement est très simplifié quand on suppose que le transfert peuple un niveau déterminé de l'aniline. En fait, les valeurs τ_A estimées par cette méthode ne sont que les valeurs moyennes des durées de vie d'une bande de niveaux peuplés par transfert. C'est pourquoi il est inutile d'appliquer des procédés plus sophistiqués pour assurer le fitting des courbes calculées avec les courbes expérimentales.

Néanmoins, on arrive à la même conclusion que par l'étude des spectres de fluorescence induite : une partie seulement de l'énergie totale du benzène est transférée à l'aniline. Une partie de l'énergie du benzène : 2000 à 3000 cm^{-1} ne se retrouve pas dans l'aniline.

c) Estimation des rendements de fluorescence de l'aniline

1 - Estimation des rendements de fluorescence de l'aniline excitée directement

On a enregistré dans les mêmes conditions d'absorption le spectre de fluorescence du benzène $F_B(\nu)$ et celui de l'aniline $F_A(\nu)$, en excitant à la longueur d'onde de la transition 6_0^1 du benzène. Après correction des spectres (voir chapitre : Techniques Expérimentales), on détermine les intensités intégrées (en unités arbitraires) :

$$\int F_B(\nu)d\nu = 1,23$$

$$\int F_A(\nu)d\nu = 0,22$$

Si l'on admet que le rendement de fluorescence du niveau 6_0^1 du benzène est $Q_B = 0,27$ |24|, on trouve pour le rendement de fluorescence de l'aniline :

$$Q_A = 0,27 \times \frac{0,22}{1,23}$$

$$Q_A \simeq 0,05$$

La fluorescence de l'aniline émise après excitation à la longueur d'onde de la transition $6_0^1 1_0^1$ du benzène est trop

faible pour permettre la détermination directe des rapports de surfaces. On peut donner une approximation de ce rendement basée sur le rapport d'intensité $\frac{F_A}{F_B}$ à des pressions constantes pour λ_{excit} = 2590 et 2530 Å (transitions 6_0^1 et $6_0^1 1_0^1$). On en déduit $Q_A(2530) \approx 0{,}01$.

2 - Estimation du rendement de fluorescence de l'aniline excitée par transfert

On a calculé pour deux longueurs d'onde d'excitation les intensités intégrées des spectres de fluorescence du benzène seul (pression p_B = 0,3 Torr), de l'aniline seule (pression p_A = 0,35 Torr), du benzène et de l'aniline dans le mélange (pression $p_A + p_B$)

a) Excitation à 2590 Å (transition 6_0^1)

Pour le benzène, on a calculé :

$\int F_B(\nu)d\nu = 1{,}27$ $\quad p_A$=0 T $\quad p_B$=0,3 T

$\int F'_B(\nu)d\nu = 0{,}70$ $\quad p_A$=0,35 T $\quad p_B$=0,3 T

en admettant $Q_B^f(0) = 0{,}27$ |24| on obtient

$$Q_B^f(0) = \frac{k_r}{k_s} = 0{,}27$$

$$Q_B^f(p_a) = \frac{k_r}{k_s + k_q p_a} = 0{,}15$$

On peut déduire de ces deux rendements

$k_q p_a = \frac{k_r}{Q_B^f(p_a)} - k_s$, en utilisant les valeurs de k_r et k_s

données par Spears et Rice |28| : $k_r = 3,4\ 10^6 sec^{-1}$ et $k_s = 12,7\ 10^6 sec^{-1}$, on obtient $k_q p_a = 10^7 sec^{-1}$ (soit $k_q \simeq 3\ 10^7 T^{-1}$ sec^{-1}, ce qui est en bon accord avec nos mesures précédentes).

Le rendement de quenching de la fluorescence du benzène sera :

$$Q_B^q = \frac{k_q p_a}{k_q p_a + k_s} = 0,44$$

Pour l'aniline, nous avons calculé

$$\int F_A(\nu)d\nu = 1,22 \qquad p_A = 0,35\ T \quad p_B = 0$$
$$\int F'_A(\nu)d\nu = 1,85 \qquad p_A = 0,35\ T \quad p_B = 0,3\ T$$

L'intensité intégrée du spectre de fluorescence induite par transfert est

$$\int F_A^t(\nu)d\nu' = \int F'_A(\nu)d\nu - \int F_A(\nu)d\nu$$
$$= 0,63$$

ce qui correspond à un rendement

$$Q_A^t = 0,27 \times \frac{0,63}{1,27}$$
$$= 0,13$$

Si tout le quenching est dû au transfert ($k_t = k_q$), $Q_A^t = Q_A^f \times Q_B^q$ où Q_A^f est le rendement de fluorescence moyen des niveaux atteints par transfert. On trouve finalement

$$Q_A^f \simeq 0,3$$

b) Excitation à 2530 Å (transition $6_0^1 1_0^1$)

Pour le benzène, on trouve

$\int F_B(\nu)d\nu = 4,55$ $\quad p_B = 0,3$ T $\quad p_A = 0$

$\int F'_B(\nu)d\nu = 2,33$ $\quad p_B = 0,3$ T $\quad p_A = 0,35$ T

Si l'on admet que $Q_B^f(0) = 0,21$ |28|, on déduit comme précédemment

$Q_B^f(p_A) = 0,11$

$k_q p_A \simeq 1,1\ 10^7 \text{sec}^{-1}$

$Q_B^q = 0,44$

Pour l'aniline, on a déterminé

$\int F_A(\nu)d\nu = 1,06$ $\quad p_A = 0,35$ T $\quad p_B = 0$

$\int F'_A(\nu)d\nu = 1,59$ $\quad p_A = 0,35$ T $\quad p_B = 0,3$ T

On en déduit $Q_A^t = 0,025$ et par conséquent, le rendement de fluorescence moyen des niveaux atteints par transfert est

$Q_A^f \simeq 0,06$

Les résultats des mesures sont résumés dans le tableau XI.

Transition	Rendements mesurés		Rendements calculés $Q_{cal} = Q_{(00)} \times \frac{\tau_\nu}{\tau_{00}}$	
	Fluorescence directe	Fluorescence induite	Fluorescence directe	Fluorescence induite
6_0^1	0,05	0,3	0,16	0,4
$6_0^1 1_0^1$	0,01	0,06	0,08	0,31

TABLEAU XI

Les rendements de fluorescence induite (calculés en supposant $k_t = k_q$, ce qui donne la limite inférieure du rendement) sont nettement supérieurs aux rendements de fluorescence directe ; ceci est en accord avec les résultats précédents : si la fluorescence induite par transfert provient de niveaux plus bas que ceux excités directement, le rendement de la fluorescence transférée doit être plus grand que le rendement de fluorescence directe.

Par contre, les rendements mesurés sont nettement inférieurs aux rendements calculés en supposant que la constante radiative k_r ne dépend pas de l'énergie d'excitation, c'est-à-dire en supposant $\frac{Q(\lambda_1)}{Q(\lambda_2)} = \frac{\tau(\lambda_1)}{\tau(\lambda_2)}$; les rendements ainsi calculés en admettant Q(2940) = 0,59 |31|, sont donnés dans la dernière colonne du tableau XI . Il faut souligner que ce désaccord est important aussi bien dans le cas de la fluorescence directe que dans le cas de la fluorescence induite par transfert, et qu'il augmente très vite avec ΔE. Cette différence entre les rendements mesurés et les rendements calculés peut être due à une erreur systématique, bien que nous n'ayons pas trouvé la source d'une erreur aussi importante.On peut aussi supposer que dans la région spectrale où τ (et par conséquent Q) varie rapidement, le rapport $\frac{k_r}{k_r+k_{nr}}$ peut être presque nul pour certains niveaux, et relativement plus fort pour d'autres. La durée de vie moyenne $\langle\tau\rangle$ déduite des courbes de décroissance de fluorescence caractérise uniquement les niveaux de deuxième espèce ($\frac{k_r}{k_r+k_{nr}}$ assez grand), tandis que la valeur moyenne du rendement $\langle Q\rangle$ correspond au rendement moyen de tous les niveaux.

Pour l'instant on doit se limiter à une conclusion semi quantitative : on peut déduire de nos résultats que

$$k_{q/3} < k_t < k_q \quad \text{soit} \quad 10^7 \text{Torr}^{-1}\text{sec}^{-1} < k_t < 3\ 10^7 \text{Torr}^{-1}\text{sec}^{-1}$$

Le transfert d'énergie est donc un mécanisme important, et probablement prédominant dans le processus de quenching de la fluorescence du benzène.

CHAPITRE V

D I S C U S S I O N

I - CONSTANTES DE VITESSE

Nous avons déterminé la constante de quenching de la fluorescence du benzène et nous avons trouvé des valeurs concordantes : $k_q \simeq 3\ 10^7 torr^{-1} sec^{-1}$, pour les trois niveaux vibroniques du benzène, tandis que le taux de collision dans l'approximation des sphères rigides est $k_{gaz} \simeq 10^7 torr^{-1} sec^{-1}$.

Nous pouvons aussi fixer les limites de la constante de vitesse de transfert : $10^7 < k_t < 3\ 10^7 torr^{-1} sec^{-1}$, c'est-à-dire que le transfert est un mécanisme important dans le processus de quenching (peut être le seul) et que $k_t \gtrsim k_{gaz}$.

Ces résultats peuvent être comparés à ceux de Loper et Lee |12|qui trouvent des constantes du même ordre de grandeur dans le cas du quenching de la fluorescence du benzène par différentes cétones aliphatiques : $k_q \simeq 3\ 10^7 torr^{-1} sec^{-1}$ pour benzène-acétone, $k_q \simeq 4\ 10^7 torr^{-1} sec^{-1}$ pour benzène-cyclopentanone

Les probabilités de transfert d'énergie électronique dans les mélanges glyoxal-h_2-glyoxal-d_2 sont aussi du même ordre de grandeur ($k_t \simeq 10^7 torr^{-1} sec^{-1}$) |10|.

Il semble donc qu'en phase gazeuse le transfert d'énergie se fait dans des collisions à des distances à peine supérieures aux dimensions géométriques des molécules.

Cette conclusion paraît évidente si on tient compte des mouvements moléculaires dans le gaz, même pour des mécanismes ayant un rayon d'action assez long comme l'interaction dipole-dipole où $P_t \alpha \frac{I}{R^6}$: la probabilité différentielle de collision entre deux molécules dont la distance minimum est R est $dP_c \alpha 2\Pi RdR$ et la durée d'une telle collision peut être estimée comme égale à $t_c = \frac{R}{v}$; la probabilité de transfert au cours de cette collision sera

$$P\alpha P_t \times t_c \times P_c \ , \ P\alpha \frac{dR}{R^4}$$

c'est-à-dire que la probabilité de transfert diminue très rapidement et l'efficacité des collisions pour lesquelles $R >> R_o$ est pratiquement négligeable.

Dans le cas d'une interaction dipole-dipole, (mécanisme de Förster)|4|, on s'attend à ce que la probabilité de transfert soit proportionnelle à k_r^d constante radiative du donneur, k_r^a constante radiative de l'accepteur et à l'intégrale de recouvrement $I_r = \int F(\nu)A(\nu)\frac{d}{4}$.

Lee et Brewer |11| ont étudié la variation des constantes de transfert en fonction de la force d'oscillateur du donneur en utilisant comme donneurs : benzène, fluorobenzène, difluorobenzène, toluène et xylène, et comme accepteur : cyclopentanone et 1-pyrazoline. Ils ont trouvé que k_q augmente 2,5 fois quand k_r^d augmente 20 fois ; il est difficile de considérer ce résultat comme preuve que le mécanisme de Förster est important, d'autant plus que la substitution influence d'autres paramètres moléculaires (distribution des charges, polarisabilité, dimensions) qui peuvent jouer un rôle dans les collisions.

Nous avons trouvé que le transfert benzène-aniline ($k_r^a = 10^8 sec^{-1}$) n'est pas plus efficace que le transfert benzène-cyclopentanone où $k_r^a = 10^5 - 10^6 sec^{-1}$, ce qui suggère que l'efficacité du transfert ne dépend pas de la force d'oscillateur de l'accepteur, à l'encontre de ce que prévoit le mécanisme de Förster.

La constante de quenching du benzène ne varie pratiquement pas avec la longueur d'onde d'excitation, tandis que les valeurs calculées des intégrales de Förster $I_{(fa)} = \int F(\nu)A(\nu)\frac{d\nu}{\nu^4}$ pour les trois niveaux du benzène sont (en unités arbitraires) :

$$I(6_0^1) = 1$$

$$I(6_0^1 1_0^1) = 0,6$$

$$I(6_0^1 1_0^2) = 0,7$$

La variation des intégrales n'est pas très importante, surtout si l'on tient compte de l'erreur sur les mesures de k_q, mais une diminution de 30 à 40 % de k_q devrait être détectable. Il en est de même pour le mécanisme de Dexter qui prévoit également la probabilité du transfert proportionnelle au recouvrement des spectres qui peut être approximativement représenté par l'intégrale $\int A(\nu)F(\nu)d\nu$.

Ces résultats indiquent, à notre avis, que le modèle d'interactions faibles (Förster et Dexter), très utile pour la description du transfert d'énergie en phases condensées (et surtout en milieu rigide) ne peut pas être utilisé sans précautions en phase gazeuse.

II - DISTRIBUTION DE L'ENERGIE

On peut conclure de l'étude des spectres de fluorescence induite et de l'estimation des durées de vie des niveaux atteints par transfert qu'une partie seulement de l'énergie totale du benzène se retrouve dans l'aniline.

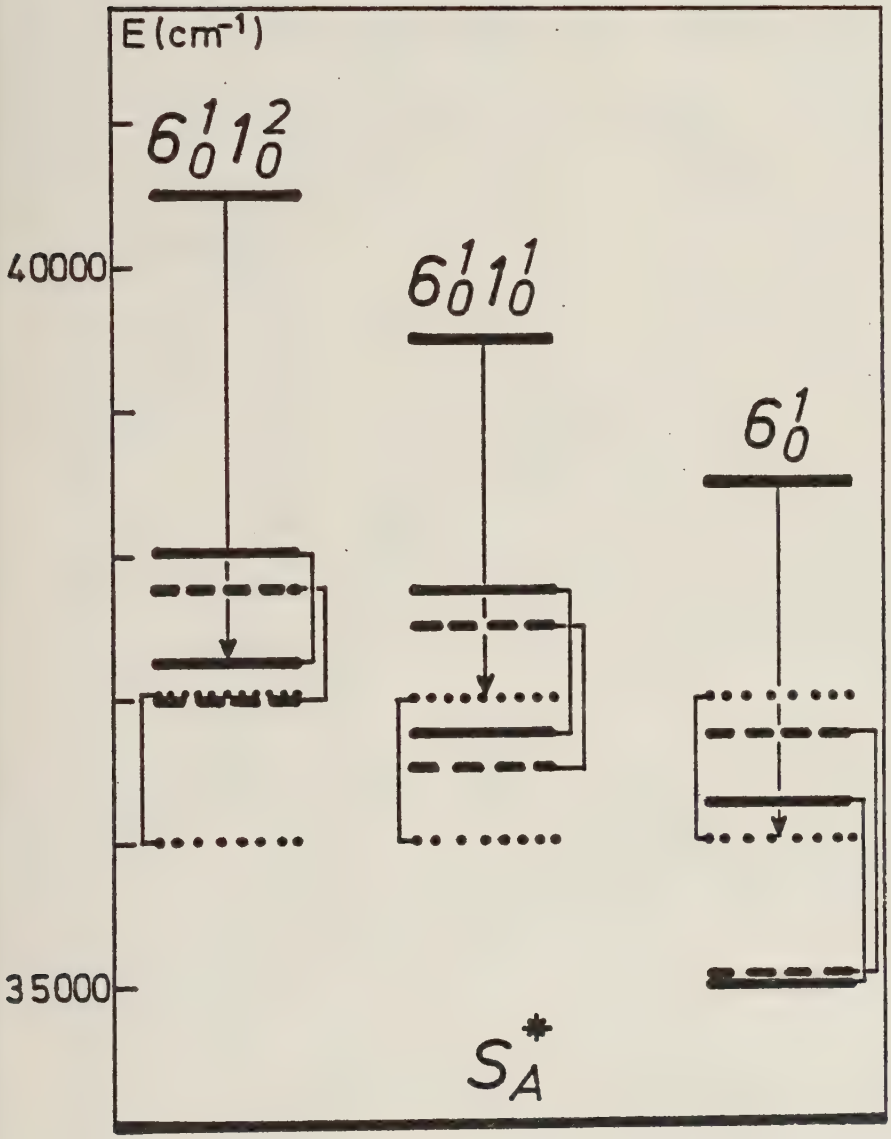


Figure 19

Energie transférée à l'aniline
... domaine d'énergie des niveaux atteints par transfert d'après l'étude des spectres de fluorescence
--- domaine d'énergie des niveaux atteints par transfert d'après les mesures de Δt max
—— domaine d'énergie des niveaux atteints par transfert d'après les mesures de τ_A

Si on néglige l'énergie transférée aux mouvements translationnels et rotationnels des molécules, qui ne dépasse pas $kT \simeq 200\ cm^{-1}$ (cette estimation est confirmée par l'étude de la relaxation vibrationnelle du benzène |13|), on peut considérer

que l'énergie libérée par le transfert $\frac{\Delta E}{h} = \nu_{exc} - \nu_{oo}^{a}$ se retrouve en partie comme énergie vibrationnelle de la molécule de benzène à l'état fondamental S_o (cette énergie ne peut pas être déterminée directement) et en partie comme énergie vibrationnelle de l'aniline à l'état S_1 : $\Delta E \simeq E_B + E_{A^*}$. On déduit de nos mesures les distributions suivantes :

Transition	$\Delta E_{cm^{-1}}$	E_{A^*} cm^{-1}	E_B cm^{-1}
6_0^1	4600	2000	2600
$6_0^1 1_0^1$	5500	2500	3000
$6_0^1 1_0^2$	6500	3000	3500

La précision des mesures ne permet pas de tirer de conclusions quantitatives de ces résultats ; toutefois, il est possible de les comparer qualitativement avec ce qu'on peut prévoir dans les cas limites :

1) Transfert dû à une perturbation faible (Förster ou Dexter)
2) Transfert dû à une perturbation plus forte dans un complexe de collision.

1) Interaction faible : mécanisme de Förster-Dexter

Les transitions les plus probables sont celles pour lesquelles la fonction de recouvrement I_{FA} est maximum ($I_{FA} \propto \frac{F(\nu)A(\nu)}{\nu^4}$ dans le cas de l'interaction dipole-dipole et $I_{FA} \propto F(\nu)A(\nu)$ dans le cas de l'interaction d'échange). Ceci correspond à une perturbation si faible que les facteurs Franck-Condon pour les transitions électroniques des deux molécules

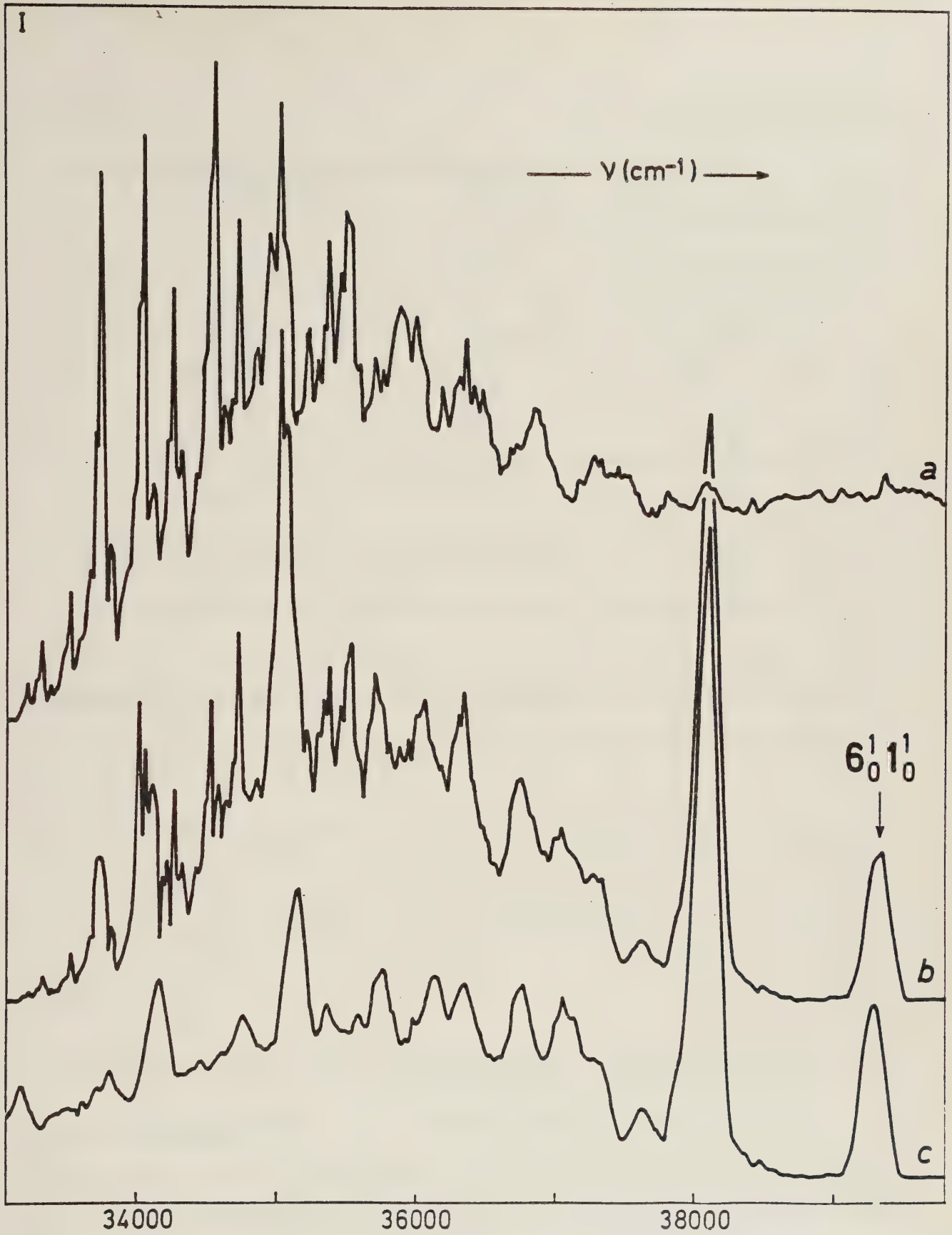


Figure 20

a : spectre d'absorption de l'aniline A(ν)

b : fonction de recouvrement entre le spectre de fluorescence du benzène et le spectre d'absorption de l'aniline $F_B(\nu) \times A(\nu)$

c : spectre de fluorescence du niveau $6_0^1 1_0^1$ du benzène $F_B(\nu)$

restent inchangés.

Dans ce cas, on s'attend à trouver la distribution d'énergie suivante :

Transition	E_{A^*} cm^{-1}	E_B cm^{-1}
6_0^1 *	1000 2200 3200	3500 2300 1300
$6_0^1 1_0^1$	1500	4000
$6_0^1 1_0^2$	1000	5500

* dans le cas de la transition 6_0^1, la fonction de recouvrement présentent trois maximums importants.

En moyenne l'énergie vibrationnelle transférée à l'aniline diminue avec l'énergie d'excitation, ce qui est dû à la variation de la distribution d'énergie dans les spectres de fluorescence du benzène.

2) Interaction forte : formation d'un complexe de collision

On s'attend à une équipartition de l'énergie entre les deux molécules : on peut estimer que E_{A^*}/E_B sera du même ordre de grandeur que N_A/N_B, N_A et N_B étant le nombre de modes de vibration des molécules d'aniline et de benzène respectivement. Puisque $N_A = 36$ et $N_B = 30$ (ou $N_A = 29$ et $N_B = 24$, si on ne tient pas compte des fréquences supérieures à 2000 cm^{-1} qui ne jouent sans doute pas un rôle important), on aura $E_{A^*}/E_B \simeq 1,2$. On devrait donc trouver un peu plus d'énergie dans l'aniline que dans le

benzène :

Transition	E_{A^*} cm^{-1}	E_B cm^{-1}
6_0^1	2500	2000
$6_0^1 1_0^1$	3000	2500
$6_0^1 1_0^2$	3500	3000

Ce traitement très approximatif peut être appliqué parce que pour plusieurs modes les fréquences du benzène et de l'aniline ne sont pas très différentes ; de plus, certains modes du substituants NH_2 ont de basses fréquences, on aurait donc plutôt : $E_{A^*}/E_B \gtrsim N_A/N_B$.

Finalement, les valeurs que nous avons trouvées sont intermédiaires entre celles prévues dans les deux cas limites ; et l'énergie de l'aniline augmente avec l'énergie d'excitation, comme dans le cas 2).

III - CONCLUSION

Les résultats sont assez difficiles à interpréter dans la mesure où il n'y a pas réellement de théorie pour le transfert d'énergie électronique dans les collisions entre molécules polyatomiques.

La validité des modèles basés sur une perturbation faible est douteuse : dans le mécanisme de Förster, on peut négliger

les termes d'interaction autres que dipole-dipole (qui diminuent rapidement avec R) dans un transfert à grandes distances ; on ne peut plus faire cette approximation si les distances intermoléculaires pendant la collision sont du même ordre de grandeur que les dimensions moléculaires : les moments électriques d'ordre supérieur peuvent jouer un rôle important ; de plus, le recouvrement des nuages électroniques est également important, et le mécanisme d'échange peut être très efficace. On ne peut pas exclure non plus l'éventualité de la formation d'un complexe de collision dont la durée de vie dépasserait le "temps de collision" $t_c \simeq \frac{v}{R}$.

Nous avons souligné en particulier un certain nombre de desaccords entre nos résultats et les prévisions du modèle de Förster ; cette comparaison est relativement facile puisque les paramètres essentiels de ce modèle (durées de vie radiatives, intégrales de recouvrement) peuvent être directement déterminés. La comparaison avec le mécanisme de Dexter (où le calcul de la probabilité de transfert par échange exige une connaissance détaillée des fonctions d'onde électroniques) est plus difficile. Ceci ne veut pas dire que l'interaction dipole-dipole ne joue aucun rôle mais elle ne nous paraît pas jouer un rôle prépondérent et nos conclusions s'accordent sur ce point avec celles de Lee |11,12|.

Nous voudrions insister sur le desaccord entre la distribution d'énergie observée, et celle calculée sur la base des fonctions de recouvrement. Dans ce calcul, on suppose que la probabilité de transition entre deux niveaux vibroniques induite par interaction moléculaire est donnée par le facteur Franck Condon.

On peut se demander si la règle de Franck Condon est conservée dans le cas d'une interaction forte, où le champ de potentiel des noyaux est perturbé et où la durée de cette perturbation ($\sim 10^{-11}$ sec) est grande en comparaison avec les périodes de vibrations ($\sim 10^{-13}$ sec).

C'est pourquoi, il nous semble intéressant de développer cette étude et en particulier, d'étudier la distribution de l'énergie vibronique dans l'accepteur dans le cas où la différence d'énergie $E_{D^*} - E_{A^*}$ est plus faible (ou dans le cas de petites molécules), de telle sorte qu'on puisse déterminer les populations des différents niveaux vibroniques de l'accepteur.

REFERENCES

|1| G. GARIO et J. FRANCK, Z. Physik, 17, 202 (1923)

|2| J. PERRIN et N. CHOUCROUN, Comptes Rendus, 189, 1213 (1929)

|3| Pour une revue des résultats en phase liquide voir J.T. DUBOIS dans "Actions chimiques et biologiques des radiations" (Masson et Cie, éditeurs) chapitre III.

|4| Th. FORSTER, Ann. Physik, 2, 55 (1948)
Z. Elektrochem. 53, 93 (1949)
Z. Natürforsch, 4, 321 (1949)
Disc. Faraday Soc. 27, 7 (1959)

|5| D.L. DEXTER, J. Chem. Phys. 21, 836 (1953)
(voir aussi les articles cités par Dexter)

|6| R.G. GORDON et Y.N. CHIU, J. Chem. Phys. 55, 1469 (1971)

|7| S.H. LIN, Proc. R. Soc. A335, 51 (1973)

|8| L.A. MELTON et W. KLEMPERER, J. Chem. Phys. 55, 1468 (1971)

|9| E.H. FINK, P. HAFNER et K.H. BECKER, Z. Naturforsch, 29a, 194 (1974)

|10| A. FRAD et A. TRAMER, Chem. Phys. Lett. 23, 297 (1973)

|11| G.M. BREUER et E.K.C. LEE, Chem. Phys. Lett. 14, 407 (1972)

|12| G.L. LOPER et E.K.C. LEE, J. Chem. Phys. 63, 264 (1975)

|13| M. STOCKBURGER "Photophysics of Aromatic Molecules", J.B. Birks Wiley 1970 pages 57 - 102

|14| A.L. SKLAR, J. Chem. Phys. 5, 669 (1937)

|15| H. SPONER, G. NORKHEIM, A.L. SKLAR et E. TELLER, J. Chem. Phys. 7, 207 (1939)

|16| A.P. BEST, F.M. GARFORTH, C.K. INGOLD, H.G. POOLE et C.L. WILSON J. Chem. Soc. 1948, 406-516 (1948)

|17| T.M. DUNN, Studies on Chemical Structure and Reactivity p. 103 (ed. J.H. Ridd) Methuen London 1966

|18| G. HERZBERG, Electronic Spectra of Polyatomic Molecules, D. Van Nostrand Co. Princeton, N.J. 1966, p. 555

|19| J.H. CALLOMON, T.M. DUNN et I.M. MILLS, Phil. Trans. Roy. Soc. A259, 499 (1966)

|20| C.S. PARMENTER et M.W. SCHUYLER, J. Chim. Phys., Transitions non radiatives dans les molécules,p. 92 (1970)

|21| C.S. PARMENTER et M.W. SCHUYLER, J. Chem. Phys. 52, 5366 (1970)

|22| G.H. ATKINSON, C.S. PARMENTER et M.W. SCHUYLER, J. Phys. Chem. 75, 1572 (1971)

|23| A.E.W. KNIGHT, C.S. PARMENTER et M.W. SCHUYLER, J. Am. Chem. Soc. 97, 1993 (1975) ;
97, 2005 (1975)

|24| C.S. PARMENTER et M.W. SCHUYLER, Chem. Phys. Lett. 6, 339 (1970)

|25| B.K. SELINGER et W.R. WARE, J. Chem. Phys. 53, 3160 (1970)

|26| W.R. WARE, B.K. SELINGER, C.S. PARMENTER et M.W. SCHUYLER, Chem. Phys. Lett. 6, 342 (1970)

|27| W.M. GELBART, K.G. SPEARS, K.F. FREED, J. JORTNER et S.A. RICE, Chem. Phys. Lett. 6, 345 (1970)

|28| K.G. SPEARS et S.A. RICE, J. Chem. Phys. 55, 5561 (1971)

|29| J.C.D. BRAND, D.R. WILLIAMS et D.J. COOK, J. Molec. Spectrosc. 20, 359 (1966)

|30| M. QUACK et M. STOCKBURGER, J. Mol. Spectrosc. 43, 87 (1972)

|31| H.v. WEYSSENHOFF et F. KRAUSS, J. Chem. Phys. 54, 2387 (1971)

|32| W.R. WARE et A.M. GARCIA, J. Chem. Phys. 61, 187 (1974)

|33| P.C. HAARHOFF, Mol. Phys. 7, 101 (1963)

|34| F. Wuilleumier, Caractéristiques du Rayonnement émis par les anneaux de collision d'Orsay

|35| L. LINDQVIST, R. LOPEZ-DELGADO, M.MARTIN et A. TRAMER, Opt. Comm. 10, 283 (1974)

|36| R. LOPEZ-DELGADO, A. TRAMER et I.H. MUNRO, Chem. Phys. 5, 72 (1974)

|37| O. BENOIST D'AZY, R. LOPEZ-DELGADO et A. TRAMER, Chem. Phys. 9, 327 (1975)

Service de Reprographie
C.N.R.S.
Gif